

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CXV.

I. *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle;*  
*von A. Matthiessen und M. von Bose.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London.)

Die Resultate, welche verschiedene Beobachter in ihren Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle erhalten haben, stimmen gar nicht überein. Die Verschiedenheiten in ihren Zahlen mögen theilweise in der Anwendung nicht reiner Metalle liegen, theilweise aber darin, dass sie die Thatsache nicht berücksichtigt haben, dass ein Draht eines reinen Metalles, nachdem er zum ersten Male auf  $100^{\circ}$  erhitzt worden ist, beim Abkühlen eine Verschiedenheit seiner Leitungsfähigkeit zeigt; dass es in der That nöthig ist, einen Draht für mehre Tage bei  $100^{\circ}$  zu erhalten, bevor seine Leitungsfähigkeit bei der anfangs beobachteten Temperatur constant gefunden wird.

Bei den Experimenten die wir mitzutheilen im Begriff sind, haben wir uns grosse Mühe gegeben, einmal nur reine Metalle anzuwenden, und dann sowohl die Methode als die Anordnung der Apparate so zu wählen, dass wir im Stande wären, grosse Genauigkeit zu erhalten.

Die Methode, die wir für die Bestimmung der Widerstände anwendeten, ist ausführlich beschrieben in diesen Ann. Bd. 100, S. 177, und Fig. 4 Taf. II zeigt die Anordnung der Apparate. *B* ist der Trog, in welchem die Drähte erhitzt wurden. Sie wurden an zwei dicke Kupferdrähte *F* (4 bis 5<sup>mm</sup> dick) angelöthet, welche, wie in der Figur

angegeben, gebogen waren und in den Quecksilbernäpfchen *E* endeten, die wieder mit dem Apparat durch zwei andere Kupferdrähte *F'* von demselben Durchmesser verbunden waren. *C* ist ein Brett, so angebracht, dafs es die Strahlung der Hitze des Troges auf den Apparat verhindert. Die Quecksilbernäpfchen *O* bestehen aus Holzblöckchen, durch welche Löcher gebohrt sind, gerade grofs genug, um die dicken Kupferdrähte aufzunehmen; ihren Boden bilden amalgamirte Kupferplatten. Nun ist klar, dafs, wenn die Enden der dicken Kupferdrähte flach gefeilt und wohl amalgamirt und die Näpfchen mit Quecksilber gefüllt sind, diese Art der Verbindung als ein Löthen der Kupferplatte mit Quecksilber betrachtet werden kann, oder mit anderen Worten: die Verbindung ist vollkommen, denn wir können den Draht herausnehmen, so oft wir wollen, wir werden alle Mal beim Schliesen denselben Widerstand wieder erhalten. Die Drähte *F''*, an welche der Normaldraht (im Glascylinder *G*) angelöthet ist, sind auch 4 bis 5<sup>mm</sup> dick. Der Grund, warum solche dicke Drähte gewählt wurden, war der, jeden Unterschied im Widerstande dieser Drähte, welchen die Temperatur des Zimmers oder das Erhitzen der Enden, an welche der zu prüfende Draht angelöthet war, verursachten, so klein zu machen, dafs keine Correction nöthig war. Dafs dies wirklich der Fall war, wurde durch den folgenden Versuch bewiesen: nachdem ein Draht im Troge angelöthet und sein Widerstand mit dem gewöhnlich gebrauchten Normaldraht bestimmt worden war, wurde der Draht *F'* bei *e* durch sechs Bunsen'sche Lampen weit über 100° erhitzt und der Widerstand des Systems wieder bestimmt, während der Draht diese Temperatur hatte; er hatte sich nur um 0,08 Proc. vergrößert, und wir hielten es daher nicht für nöthig, eine Correction für die Zunahme des Widerstandes durch Erhitzen der Enden der dicken Drähte im Troge anzubringen. Der Widerstand der Kupferdrähte wurde bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt und ohne Correction in Rechnung gebracht.

Vor dem Beginne einer jeden Reihe wurden die Enden

der Drähte, welche in die Quecksilbernäpfchen tauchten, sorgfältig frisch amalgamirt.  $L$  und  $L$  sind die beiden Commutatoren, welche in die vier Quecksilbernäpfchen bei  $O$  passen.

Der auf dem Brette  $H$  ausgespannte Draht ist von Neusilber, statt, wie früher beschrieben, von Kupfer; seine halbe Länge war  $4550^{\text{mm}}$ , die Länge des Brettes ungefähr  $1500^{\text{mm}}$ , so dafs der Draht mehrmals entlang desselben gewunden war, was in der Figur nicht sichtbar ist. Dadurch dafs wir Normaldrähte von verschiedenen Widerständen brauchten und geeignete Längen der zu prüfenden Drähte wählten, konnten wir unsere Beobachtungen mit dem Block  $M$  gewöhnlich innerhalb  $100^{\text{mm}}$  vom Nullpunkte der Scale beginnen. Wir trugen Sorge den Block  $M$  beim Bewegen allemal zu heben, um so viel als möglich ein Abnutzen des Drahtes zu verhindern. Es mag bemerkt werden, dafs, obgleich wir gewöhnlich nur mit dem einen der Commutatoren arbeiteten und daher meist die eine Hälfte des Drahtes brauchten, der Nullpunkt während der ganzen Dauer der Untersuchung, die fast ein Jahr in Anspruch nahm, nur um  $3^{\text{mm}}$  sich veränderte. Der Nullpunkt wurde vor Anfang jeder Reihe bestimmt. Die Länge, über die der Block  $M$  bei Bestimmung des Widerstandes eines Drahtes zwischen  $0^{\circ} \text{ C.}$  und  $100^{\circ} \text{ C.}$  bewegt werden mußte, war für die Metalle im festen Zustande ungefähr  $800^{\text{mm}}$  oder ungefähr  $8^{\text{mm}}$  für  $1^{\circ} \text{ C.}$  Da die Bewegung des Blockes um  $1^{\text{mm}}$  eine Abweichung der Nadel des Galvanometers  $I$  um  $20^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  verursachte, so ist offenbar, dafs wir mit unserem Apparat mit Genauigkeit den Unterschied im Widerstande eines Drahtes bestimmen können, der weniger als  $0,1^{\circ} \text{ C.}$  entspricht. Unsere Resultate beweisen dies ausserdem, insofern in vielen Fällen die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Leitungsfähigkeiten für die ganze Reihe Werthe nicht erreichen, die  $0,1^{\circ}$  oder  $0,2^{\circ} \text{ C.}$  gleich sind.

Der Trog  $B$  ist ein doppelter und der Raum zwischen der innern und äufsern Wand beträgt  $20^{\text{mm}}$ . Der innere

Trog ist 400<sup>mm</sup> lang, 80<sup>mm</sup> breit und 80<sup>mm</sup> tief. An den schmalen Seiten des Troges befinden sich zwei Löcher von ungefähr 20<sup>mm</sup> Weite, in welche gute Korke eingepaßt sind, und durch diese gehen sowohl die dicken Kupferdrähte *F*, als auch an der einen Seite eine Glasröhre *d*, weit genug um das Thermometer *c* mit Leichtigkeit durchzulassen. Ein Stück Kautschuk-Röhre, welches über die Glasröhre *d* und um das Thermometer herum eng paßt, verschließt die Röhre, erlaubt aber das Thermometer mit Leichtigkeit rückwärts und vorwärts zu bewegen.

Die Röhren *a* dienen dazu, den Raum zwischen der äußern und innern Wand des Troges mit Oel zu füllen. Der Draht im Troge lag, wie Fig. 5 Taf. II zeigt, in einer Glasmulde, d. i. in einer der Länge nach halbirten Glasröhre, wodurch jeder Möglichkeit vorgebeugt wurde, daß der Draht den Trog berührte oder daß er beim Umrühren des Oels in Unordnung gerieth. Ein anderer Trog von etwas kleineren Dimensionen wurde auch benutzt.

Gegen den Gebrauch eines Oelbades zum Erhitzen der Drähte sind von einem früheren Beobachter (Arndtsen, Pogg. Ann. Bd. 104 S. 1) Einwürfe gemacht worden; es war daher nöthig durch das Experiment zu bestimmen, ob ein wirklicher Grund zu Einwürfen vorhanden wäre, da nicht ein einziges Experiment darüber angestellt wurde. Jener Beobachter behauptete, daß, da Oel heiß die Elektrizität besser leitet als kalt, die Unterschiede der Leitungsfähigkeiten von kaltem und von heißem Oel wesentlichen Einfluß haben würden auf die Werthe der Widerstände von Drähten, welche bei verschiedenen Temperaturen in Oel bestimmt wären. Um die Genauigkeit dieser Behauptung zu prüfen, verbanden wir zwei Kupferplatten, von ungefähr 150<sup>mm</sup> Durchmesser, die eine mit dem Galvanometer, die andere mit einem einfachen Bunsen'schen Becher, und, um den Bogen zu schließsen, diesen mit dem Galvanometer. Ein Stück mit Olivenöl getränkten Fliespapiers wurde zwischen die Kupferplatten gelegt und diese durch ein Gewicht zusammengepresst: beim Schließsen der Kette

wurde  
Die  
noch  
die V  
das g  
des C  
herum  
mag a  
ist, d  
sultat

E  
word  
erhitz  
Resul  
halten  
schne  
abgek  
so ha  
der a  
talle i  
los u  
einem  
Lösun  
harten  
nist  
dem I  
der I  
wonn  
U  
nen  
higke  
gefirn  
tunge

1) P  
tun  
ba  
sell



wurde nicht die geringste Abweichung der Nadel beobachtet. Die Platten wurden dann über  $100^{\circ}$  C. erhitzt und immer noch war keine Abweichung sichtbar. Um zu zeigen, daß die Verbindungen gut waren, wurde ein Tropfen Wasser auf das geölte Papier gebracht und sogleich flogen die Nadeln des Galvanometers mit großer Heftigkeit bis zu den Stiften herum. Diefes beweist, daß, obgleich Oel heiß besser leiten mag als kalt, doch seine Leitungsfähigkeit so unendlich klein ist, daß sie auf die in der beschriebenen Art erhaltenen Resultate keinen Einfluss haben kann.

Es ist ferner in einer früheren Untersuchung bewiesen worden, daß ein Draht, gleichviel ob im Luft- oder Oelbade erhitzt, genau dieselben Resultate<sup>1)</sup> giebt; da jedoch genauere Resultate bei Anwendung des Oelbades als des Luftbades erhalten werden können, aus dem Grunde, weil der Draht schneller die Temperatur des Bades annimmt und schneller abgekühlt wird, wenn er durch den Strom erwärmt war, so haben wir dieser Methode zum Erhitzen der Drähte vor der andern den Vorzug gegeben. Da Oel die meisten Metalle in einem Grade angreift, der die Beobachtungen werthlos machen würde, so waren wir genöthigt die Drähte mit einem Firnis zu überziehen. Am besten dient hierzu eine Lösung von Schellack in Alkohol. Die Leitfähigkeit eines harten Kupferdrahtes, z. B., welcher, ohne vorher gefirnist zu seyn, in einem Oelbade erhitzt worden, wird nach dem Erkalten geringer als die ursprüngliche gefunden; war der Draht gefirnist, so hat er nach dem Erkalten gewonnen.

Um zu zeigen, daß das Firnissen auf die Resultate keinen Einfluss hatte, geben wir in Tabelle I die Leitungsfähigkeit eines Golddrahtes, erst nicht gefirnist und dann gefirnist. Jeder Werth ist das Mittel zweier Beobachtungen.

1) Pogg. Ann. Bd. 112 S. 353. Die Formel für die Correction der Leitungsfähigkeit eines weichen Drahtes der Gold-Silber-Legirung, im Luftbade erhitzt, war:  $\lambda = 15,059 - 0,01077t + 0,00000722t^2$ , und die des selben Drahtes im Oelbade erhitzt,  $\lambda = 15,052 - 0,01074t + 0,00000714t^2$ .

Tabelle I.

° C. gefunden	berechnet	Diff.	° C. gefunden	berechnet	Diff.
15,3 = 72,697	72,705	— 0,008	13,85 = 73,120	73,085	+ 0,035
30,55 = 68,806	68,879	— 0,073	30,95 = 68,756	68,782	— 0,026
48,65 = 64,659	64,717	— 0,058	49,55 = 64,523	64,520	+ 0,003
69,55 = 60,409	60,423	— 0,014	68,4 = 60,636	60,645	— 0,009
83,25 = 57,915	57,966	+ 0,009	84,55 = 57,704	57,680	+ 0,024
99,85 = 55,151	55,174	— 0,023	98,7 = 55,346	55,352	— 0,006
84,55 = 57,704	57,680	+ 0,024	84,9 = 57,645	57,620	+ 0,025
70,8 = 60,224	60,184	+ 0,040	70,25 = 60,318	60,289	+ 0,029
50,85 = 64,239	64,239	0,000	51,2 = 64,149	64,164	— 0,015
30,95 = 68,746	68,782	— 0,036	30,6 = 68,886	68,866	+ 0,020
16,8 = 72,343	72,316	+ 0,027	17,85 = 72,111	72,045	+ 0,066

Die daraus abgeleitete Formel, woraus die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, ist:

$$\lambda = 76,838 - 0,27973t + 0,0006285t^2.$$

Die Thermometer, die wir brauchten, waren:

1) Eins getheilt in ganze Grade, von denen jeder 3,5<sup>mm</sup> lang; mit geringer Uebung waren wir im Stande die Temperaturen mit großer Genauigkeit auf 0,1° C. abzulesen. Dieses Thermometer calibrirten wir selbst und verglichen es dann mit einem Normalthermometer vom Observatorium zu Kew, welches uns Hr. Balfour Stewart freundlichst lieh. Die corrigirten Ablesungen unseres Thermometers stimmten vollkommen mit denen des Kew'schen überein.

2) Ein Normalthermometer von Negretti und Zambra getheilt in 0,2° C. Diefes wurde mit dem von Kew verglichen und für richtig befunden. Die Siede- und Gefrierpunkte der Thermometer wurden von Zeit zu Zeit bestimmt und die nöthigen Correctionen angebracht.

Da das Licht im Zimmer, wo die Experimente angestellt wurden, von oben kam und da die Thermometer horizontal lagen, so konnte jeder parallaxtische Fehler dadurch vermieden werden, daß man das Auge in eine solche Stellung brachte, daß die Eintheilung auf der Scale ihr Spiegelbild auf der Quecksilbersäule bedeckte. Die Thermometer wurden allemal abgelesen mit Hülfe der Lupe A durch das Oel in der Glasröhre d, so daß die ganze Quecksilbersäule sehr nahe die Temperatur des Bades hatte.

Die Normaldrähte waren von weichem Neusilber und ihre Widerstände wurden bestimmt durch Vergleichen mit einem harten Draht der Gold-Silber-Legirung<sup>1)</sup>. Sie waren an zwei dicke Kupferdrähte angelöthet, gefirnisset und beim Gebrauche in den Cylinder *G* gestellt, welcher mit Oel gefüllt war und worin ein Thermometer hing. Die Temperatur des Oels wurde sogleich nach jeder Beobachtung abgelesen und die Leitungsfähigkeit des Normaldrahtes corrigirt mit Hülfe der Formel

$$\lambda = 7,803 - 0,0034619t + 0,0000003951t^2.$$

Diese Formel wurde erhalten durch die Bestimmung der Leitungsfähigkeit eines Stückes Draht von derselben Rolle, von welcher die Normaldrähte abgeschnitten wurden. In der gegenwärtigen Arbeit haben wir als Einheit angenommen die Leitungsfähigkeit eines Silberdrahtes bei 0° C. = 100 (die hartgezogene Gold-Silber-Legirung bei 0° C. ist dann = 15,03), um im Stande zu seyn, die folgenden Bestimmungen auf den ersten Anblick mit denen zu vergleichen, die von Einem von uns vor Kurzem gemacht wurden<sup>2)</sup>.

Vor dem Anfange einer jeden Reihe wurden, wie vorher erwähnt, alle Drahtenden, die in Quecksilbernäpfchen tauchten, frisch amalgamirt und der Nullpunkt der Scale von Neuem bestimmt. Der Strom vom Becher *D* wurde jedesmal nur 1 bis 2 Sekunden durch den Apparat hindurch gelassen, um die Drähte etc. nicht zu erhitzen. Zwischen 0° bis 100° wurden sieben Intervalle gewählt, bei welchen die Beobachtungen gemacht wurden, nämlich bei 12°, 25°, 40°, 55°, 70°, 85° und 100°. Mit einiger Uebung konnten die Flammen der sechs Bunsen'schen Lampen so regulirt werden, daß man den obigen Temperaturen bis auf 1 oder 2 Grade nahe kam. Ohngefähr 5 Minuten vor und während jeder Beobachtung wurde das Oel im Troge gut umgerührt, indem ein Beobachter am Troge war, der andere die Widerstände bestimmte. Gewöhnlich wurden

1) Pogg. Ann. Bd. 112 S. 353.

2) Pogg. Ann. Bd. 103 S. 428, Bd. 110 S. 190 und 222.

vier Beobachtungen bei jedem Intervalle beim Erwärmen des Drahtes bis 100° gemacht, und ebenso vier bei jedem Intervalle beim allmählichen Abkühlen. Wir geben nur das Mittel dieser jedesmaligen acht Beobachtungen, da sonst die Zahl der Ziffern sehr groß werden würde. Tabelle I kann als ein billiges Beispiel der Genauigkeit der erhaltenen Resultate angesehen werden. Die Formel, nach welcher die Leitungsfähigkeiten berechnet sind, ist

$$\lambda = x + yt + zt^2,$$

wo  $\lambda$  die Leitungsfähigkeit bei  $t^\circ \text{C.}$ ,  $x$  die Leitungsfähigkeit bei  $0^\circ$  und  $y$  und  $z$  Coëfficienten sind. Die Werthe von  $x$ ,  $y$  und  $z$  wurden mittelst der Methode der kleinsten Quadrate aus dem Mittel der Beobachtungen abgeleitet.

Wir gehen nun zu den Experimenten über, die mit jedem Metall angestellt wurden, indem wir zugleich einige Bemerkungen über ihre Reinigung etc. machen, und wir wollen dann sehen, welche allgemeine Gesetze und Schlüsse wir aus den Resultaten ziehen können, die wir erhalten haben.

#### Silber.

Gereinigt durch Niederschlagen von salpetersaurem Silberoxyd mit Salzsäure, und Reduciren des gewaschenen Chlorsilbers mit reinem kohlensaurem Natron. Die Drähte 1, 2 und 3 waren von verschiedenen Darstellungen. Tabelle II giebt die Resultate, die mit diesen Drähten erhalten wurden.

Tabelle II.

Länge: Durchmesser:	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
	hart 1546mm 0,462mm	weich 1535mm 0,462mm	hart 1753mm 0,596mm	weich 1741mm 0,596mm	hart 1962mm 0,648mm	weich 1953mm 0,648mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	15,4° = 97,645	reducirt auf 0° = 103,528	16,0° = 95,112	reducirt auf 0° = 101,194	16,0° = 94,053	reducirt auf 0° = 99,800
Leitungsfähigkeit nach 1 täg. Erhitzen auf 100°	16,2 = 98,138	= 104,364	15,6 = 96,618	= 102,585	15,4 = 95,241	= 100,839
do. nach 2 täg. Erhitzen	15,6 = 98,913	= 104,951	16,8 = 104,544	= 108,303	16,0 = 96,337	= 102,223
do. nach 3 täg. Erhitzen	16,0 = 99,837	= 106,091	16,0 = 102,237	= 108,714	17,6 = 96,671	= 103,178
do. nach 4 täg. Erhitzen	18,4 = 99,212	= 106,377	19,2 = 104,427	= 109,162	15,6 = 97,917	= 103,747
do. nach 5 täg. Erhitzen	17,4 = 99,586	= 106,380	18,6 = 101,750	= 109,262	17,4 = 97,669	= 104,168
do. nach 6 täg. Erhitzen					18,2 = 97,322	= 104,100

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

1. Draht, hart.			2. Draht, hart.			3. Draht, hart.		
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.
11,0	102,238	102,272	-0,034	12,2	103,927	103,927	0,000	9,6
26,17	96,710	96,645	+0,065	23,7	99,520	99,523	-0,003	23,9
38,25	92,490	92,505	-0,015	41,7	93,224	93,236	-0,012	38,95
55,4	87,130	87,149	-0,019	56,2	88,703	88,708	-0,005	56,0
68,85	83,389	83,374	+0,015	64,9	85,142	85,137	+0,005	68,15
84,0	79,540	79,572	-0,032	85,45	81,078	81,036	+0,042	84,47
101,3	75,831	75,813	+0,018	99,2	78,073	78,103	-0,030	98,6
3. Draht, weich.								
11,3	103,391	103,404	-0,013	8,0	106,447	106,426	+0,021	9,25
24,25	98,589	98,576	+0,013	24,35	99,968	99,990	-0,022	25,55
41,85	92,520	92,530	-0,010	38,05	95,051	95,077	-0,026	40,10
56,45	88,006	87,965	+0,041	55,17	89,554	89,554	0,000	55,17
67,75	84,670	84,714	-0,044	68,22	85,847	85,803	+0,044	68,55
83,65	80,562	80,554	+0,008	81,882	81,882	81,888	-0,006	83,57
98,8	77,046	77,042	+0,004	100,00	78,319	78,331	-0,012	100,00
3. Draht, weich.								
					102,543	102,461	+0,082	
					96,371	96,495	-0,124	
					91,589	91,630	-0,041	
					87,055	87,047	+0,008	
					83,483	83,367	+0,116	
					79,667	79,674	-0,007	
					76,124	76,163	-0,039	

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht, hart:  $\lambda = 106,651 - 0,40948t + 0,0010370t^2$  oder  $\lambda = 100 - 0,38394t + 0,0009723t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 107,880 - 0,40698t + 0,0009601t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,37725t + 0,0008900t^2$ ,  
 für den 2. Draht, hart:  $\lambda = 108,928 - 0,42389t + 0,0011407t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,38915t + 0,0010472t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 109,802 - 0,43138t + 0,0011667t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,39287t + 0,0010825t^2$ ,  
 für den 3. Draht, hart:  $\lambda = 104,209 - 0,39124t + 0,0010133t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,37544t + 0,0009724t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 106,088 - 0,40160t + 0,0010235t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,37855t + 0,0009647t^2$ .

Aus dieser Tabelle sieht man erstens, daß man die Leitungsfähigkeit eines Silberdrahtes durch mehrtägiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  C. fast in demselben Grade vergrößern kann, als es durch Weichmachen geschieht; ferner, daß Draht 1 und 2 völlig hart gezogen waren. Wenn wir die durch Weichmachen hervorgebrachten Unterschiede in der Leitungsfähigkeit vergleichen, so finden wir, daß der für No. 3 nur 6 Proc., während der für No. 2 fast 10 Proc. beträgt, wobei die Leitungsfähigkeit des harten Silberdrahtes bei  $0^{\circ} = 100$  gesetzt ist. In einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> wurde dieser Unterschied in zwei Experimenten gefunden als

1) hart 95,28 bei  $14^{\circ},0$  100,47 auf  $0^{\circ}$  reducirt

weich 103,98 „  $14^{\circ},8$  109,97

2) hart 95,36 „  $14^{\circ},6$  100,78

weich 103,33 „  $14^{\circ},6$  109,20

Diese Werthe sind auf  $0^{\circ}$  reducirt mittelst einer Formel, welche das Mittel der sechs aus den Experimenten abgeleiteten ist; denn obgleich ein Unterschied in den Formeln für weiche und harte (oder vielmehr in gewissem Grade weiche) Drähte stattfindet, so ist er doch so klein, daß sie als gleich betrachtet werden dürfen, noch dazu, da der Unterschied zwischen den für verschiedene Drähte erhaltenen bei Weitem größer ist. Indem wir das Mittel der obigen Werthe nehmen und voraussetzen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit bei harten und weichen Drähten derselbe ist, finden wir die folgenden Formeln:

hart  $\lambda = 100 - 0,38287t + 0,0009848t^2$

weich  $\lambda = 108,74 - 0,41570t + 0,0010624t^2$

#### Kupfer.

Die Drähte 1 und 2 waren von demselben Stück elektrotypen Kupfers, dargestellt für uns von Dr. H. Müller bei den Hrn. De la Rue & Co. Draht 3 wurde von einem Stück käuflichen elektrotypen Kupfers aus derselben Quelle abgeschnitten. Tabelle III giebt die mit diesen Drähten erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110 S. 222.



Tabelle III.

Länge: Durchmesser:	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
	hart 2262mm 0,691mm	weich 2245,5mm 0,691mm	hart 1753mm 0,598mm	weich 1738mm 0,598mm	hart 1476mm 0,537mm	weich 1461mm 0,537mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	10,6° = 95,672	reducirt auf 0° = 99,526	15,0° = 94,355	reducirt auf 0° = 100,021	20,6° = 92,568	reducirt auf 0° = 100,327
Leitungsfähigkeit nach 1 tä- gigem Erhitzen auf 100°	99,0 = 96,324	0 = 99,943	13,2 = 94,965	0 = 99,971	19,0 = 93,263	0 = 100,461
do. nach 2 tåg. Erhitzen	11,8 = 96,750	0 = 101,097	14,2 = 94,880	0 = 100,268	18,0 = 93,720	0 = 100,563
do. nach 3 tåg. Erhitzen	12,2 = 96,914	0 = 101,418	15,9 = 94,501	0 = 100,524	19,0 = 93,434	0 = 100,645
do. nach 4 tåg. Erhitzen	9,8 = 97,950	0 = 101,671	17,2 = 94,153	0 = 100,656	19,6 = 93,278	0 = 100,708
do. nach 5 tåg. Erhitzen	8,7 = 98,437	0 = 101,682	14,4 = 95,570	0 = 101,075	20,6 = 92,865	0 = 100,649
do. nach 6 tåg. Erhitzen			18,2 = 94,327	0 = 101,230	20,1 = 92,738	0 = 100,705
do. nach 7 tåg. Erhitzen			12,7 = 96,575	0 = 101,469		

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

1. Draht, hart.				2. Draht, hart.				3. Draht, hart.			
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
16,86	95,473	95,467	+ 0,006	19,17	94,359	94,334	+ 0,025	12,65	95,769	95,739	+ 0,030
29,88	91,063	91,002	+ 0,061	30,95	90,187	90,208	- 0,021	25,61	91,061	91,076	- 0,015
51,03	84,235	84,315	- 0,080	48,53	84,518	84,544	- 0,026	39,52	86,415	86,456	- 0,041
69,52	78,997	79,044	- 0,047	69,22	78,640	78,634	+ 0,006	82,09	82,069	82,090	- 0,021
83,77	75,413	75,347	+ 0,066	83,77	75,015	74,968	+ 0,047	69,90	77,798	77,741	+ 0,057
98,60	71,829	71,838	- 0,009	99,00	71,532	71,562	- 0,030	84,87	74,172	74,142	+ 0,030
								99,92	70,951	70,987	- 0,036
1. Draht, weich.				2. Draht, weich.				3. Draht, weich.			
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
17,00	95,535	95,567	- 0,032	18,96	94,987	94,959	+ 0,028	13,45	96,954	96,934	+ 0,020
29,63	91,291	91,239	+ 0,052	31,86	90,424	90,449	- 0,025	26,15	92,246	92,260	- 0,014
50,22	84,687	84,726	- 0,039	52,05	83,974	84,003	- 0,029	39,35	87,727	87,753	- 0,026
69,60	79,223	79,209	+ 0,014	70,27	78,836	78,829	+ 0,007	55,50	82,675	82,722	- 0,047
83,42	75,636	75,638	- 0,002	83,81	75,428	75,377	+ 0,051	69,90	78,742	78,686	+ 0,056
99,37	71,891	71,893	- 0,002	99,57	71,757	71,784	- 0,027	84,67	75,047	74,988	+ 0,059
								99,05	71,766	71,816	- 0,050

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leistungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht, hart:  $\lambda = 101,645 - 0,37963t + 0,0007844t^2$  oder  $\lambda = 100 - 0,37351t + 0,0007717t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 101,791 - 0,37959t + 0,0007921t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,38291t + 0,0007781t^2$ ,  
 für den 2. Draht, hart:  $\lambda = 101,614 - 0,39806t + 0,0009546t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,39173t + 0,0009394t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 102,143 - 0,39629t + 0,0009179t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,38797t + 0,0008966t^2$ ,  
 für den 3. Draht, hart:  $\lambda = 100,620 - 0,39885t + 0,0010236t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,39639t + 0,0010173t^2$ ,  
 weich:  $\lambda = 102,243 - 0,40850t + 0,0010228t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,39954t + 0,0010003t^2$ .

Wir sehen aus der obigen Tabelle, daß nach dem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  die Leitungsfähigkeit von Draht 1 sich fast in demselben Grade erhöhte, als ob er weich gemacht worden wäre: Draht 2 verhielt sich theilweise so, Draht 3 fast gar nicht. Das Weichmachen fand statt im Wasserstoffströme in einer Glasröhre, die durch eine vierfache Bunsen'sche Lampe erhitzt wurde. Hier wieder dürfen wir annehmen, daß kein Unterschied zwischen den harten und weichen Drähten stattfindet. In einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> wurde die Leitungsfähigkeit von reinem Kupfer gefunden:

	reducirt auf $0^{\circ}$
1) 93,00 bei $18^{\circ},6$	99,877
2) 93,46 „ 20 ,2	100,980
3) 93,02 „ 18 ,4	99,824
4) 92,76 „ 19 ,3	99,886
5) 92,99 „ 17 ,5	99,453.

Der Unterschied, der damals zwischen harten und weichen Drähten gefunden wurde, war:

	reducirt auf $0^{\circ}$ .
1) hart 95,31 bei $11^{\circ},0$	99,435
weich 97,83 „ 11 ,0	102,065
2) hart 95,72 „ 11 ,0	99,864
weich 98,02 „ 11 ,0	102,263.

Diese Werthe sind auf die folgende Weise auf  $0^{\circ}$  reducirt worden. Nehmen wir z. B. den ersten 93,00 bei  $18^{\circ},6$ , so erhalten wir, da das Mittel, der sechs für Kupfer erhaltenen Formeln (s. Tabelle III).

$$\lambda = 100 - 0,38701t + 0,0009009t^2$$

ist, die Leitungsfähigkeit für  $18^{\circ},6$  nach dieser Formel  $= 93,114$ . Bilden wir nun die Proportion  $100 : x = 93,114 : 93,00$ , so erhalten wir den reducirten Werth 99,877.

Alle Reductionen früherer Bestimmungen in dieser Arbeit wurden auf diese Weise gemacht; bei den Reductionen auf  $0^{\circ}$  in den Tabellen fand nur der Unterschied statt,

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222.

dafs die Formeln, die für die respectiven Drähte gefunden waren, statt des Mittels der Formeln angewandt wurden.

Wenn wir nun das Mittel aller der für Kupfer gefundenen Werthe und das Mittel der in Tab. III gegebenen Formeln nehmen, so ergeben sich zur Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die Formeln:

für einen harten Draht:

$$\lambda = 99,947 - 0,38681t + 0,0009004t^2$$

für einen weichen Draht:

$$\lambda = 102,213 - 0,39557t + 0,0009208t^2.$$

Die Werthe, welche als erstes Glied in der Formel gegeben sind, wurden auf folgende Weise gefunden:

Aus der Abhandlung, aus welcher die Leitungsfähigkeit des Kupfers hergeleitet wurde, wird ersehen werden, dafs jeder Werth das Mittel von drei Bestimmungen ist. Wenn man daher die Werthe 1 bis 5, das Mittel der Werthe von 6 und 7 und von den drei ersten Bestimmungen der Drähte, deren Werthe in der Tabelle gegeben sind, addirt, so ist das Mittel aus diesen Summen die Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Kupfers bei 0°. Um den Ausdruck für die weichgezogenen Drähte zu finden, wurde die procentische Differenz, welche beobachtet wurde, je nachdem der Draht hart oder weich war, sowohl in den Werthen der 6 und 7 als auch der 3 ersten und der 3 letzten Bestimmungen der in Tabelle III aufgeführten Drähte, addirt und das daraus gezogene procentische Mittel zu dem für hartgezogenen Kupferdraht gefundenen Werthe hinzugerechnet. Alle Formeln, welche als Endresultat für jedes Metall hier gegeben sind, sind auf diese Weise berechnet.

G o l d.

Gereinigt wie beschrieben in Pogg. Ann. Bd. 109, S. 526. Drähte 1, 2 und 3 sind von drei verschiedenen Darstellungen. Die mit diesen Drähten erhaltenen Resultate sind in Tab. IV gegeben.

Tabelle IV.

Länge: Durchmesser:	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
	hart 2214mm 0,7586mm	weich 2200mm 0,7586mm	hart 837mm 0,467mm	weich — —	hart 759,5mm 0,434mm	weich 742,5mm 0,434mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	15,2° = 73,239	reducirt auf 0° = 76,821	15,1° = 72,550	reducirt auf 0° = 76,561	36,8° = 67,530	reducirt auf 0° = 77,229
Leitungsfähigkeit nach 1 täg. igem Erhitzen auf 100°	15,2 = 72,746	0 = 76,854	12,6 = 73,359	0 = 76,733	19,4 = 71,968	0 = 77,223
do. nach 2 täg. Erhitzen	15,1 = 72,751	0 = 76,832	—	—	20,1 = 71,854	0 = 77,405
do. nach 3 täg. Erhitzen	—	—	—	—	19,0 = 72,191	0 = 77,457
do. nach 4 täg. Erhitzen	—	—	—	—	18,0 = 72,396	0 = 77,394

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

1. Draht, hart.			2. Draht, hart.			3. Draht, hart.		
° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.
15,95	72,567	72,536	+ 0,031	13,36	73,222	73,212	+ 0,010	12,44
30,76	68,798	68,898	- 0,030	24,79	70,329	70,325	+ 0,004	23,27
50,06	64,392	64,410	- 0,018	40,80	66,515	66,544	- 0,029	39,42
69,75	60,397	60,385	+ 0,012	55,65	63,306	63,312	- 0,006	55,47
84,31	57,742	57,722	+ 0,020	69,52	60,528	60,531	- 0,003	70,56
99,27	55,248	55,263	- 0,015	84,12	57,905	57,854	+ 0,051	84,79
				100,00	55,203	55,232	- 0,029	99,00
1. Draht, weich.			2. Draht, weich.			3. Draht, weich.		
° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.
14,92	74,020	73,992	+ 0,028		74,327	74,293	+ 0,034	
30,05	70,039	70,068	- 0,029		71,067	71,095	- 0,028	
48,87	65,575	65,611	- 0,036	Beim Beginn der Bestimmungen mit diesem Drahte, rifs derselbe im Troge los.	67,582	67,621	- 0,039	
69,90	61,220	61,191	+ 0,029		64,645	64,628	- 0,017	
82,82	58,811	58,768	+ 0,043		61,229	61,220	+ 0,009	
99,62	55,915	55,948	- 0,033		58,422	58,388	+ 0,034	
					56,029	56,056	- 0,027	

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leistungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

$$\begin{aligned}
 &\text{für den 1. Draht, hart: } \lambda = 76,838 - 0,27973t + 0,000625t^2 \text{ oder } \lambda = 100 - 0,36405t + 0,0008180t^2, \\
 &\text{für den 2. Draht, hart: } \lambda = 78,161 - 0,28936t + 0,0006664t^2 \text{ » } \lambda = 100 - 0,37993t + 0,0008750t^2, \\
 &\text{für den 3. Draht, hart: } \lambda = 76,786 - 0,27549t + 0,0005995t^2 \text{ » } \lambda = 100 - 0,35877t + 0,0007808t^2, \\
 &\text{weich: } \lambda = 77,343 - 0,29043t + 0,0007200t^2 \text{ » } \lambda = 100 - 0,37551t + 0,0009309t^2, \\
 &\text{» } \lambda = 78,231 - 0,28849t + 0,0006564t^2 \text{ » } \lambda = 100 - 0,36877t + 0,0008390t^2.
 \end{aligned}$$

Hier finden wir bei Draht 1 keine Zunahme der Leitungsfähigkeit nach dem Erhitzen auf 100°, bei Draht 2 und 3 nur eine sehr geringe. Die Formeln für harte und weiche Drähte stimmen so nahe überein, daß wir sie gleich setzen dürfen.

In einer frühern Arbeit <sup>1)</sup> wurde die Leitungsfähigkeit des reinen Goldes gefunden

	reducirt auf 0°
1) 72,68 bei 19,3°	77,966
2) 73,08 „ 23,3	79,524
3) 73,27 „ 13,8	77,053
4) 73,99 „ 15,1	78,178

und der Unterschied zwischen harten und weichen Drähten ist gefunden worden zu:

	reducirt auf 0°
1) hart: 74,20 bei 14,8°	78,314
weich: 75,53 „ 15,2	79,833
2) hart: 73,78 „ 15,5	78,067
weich: 75,18 „ 15,8	79,635.

Indem wir, wie früher, die Mittel der Werthe nehmen, leiten wir zur Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die folgenden Formeln ab:

für harte Drähte

$$\lambda = 77,964 - 0,28648 t + 0,0006582 t^2$$

für weiche Drähte

$$\lambda = 79,327 - 0,29149 t + 0,0006697 t^2.$$

#### Z i n k.

Arsenfreies Zink wurde durch Destillation gereinigt, die Drähte sämmtlich geprefst. Tabelle V giebt die erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 109, S. 26.





Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

$$\begin{aligned} \text{für den 1. Draht: } \lambda &= 29,114 - 0,10727t + 0,00023721t^2 \\ &\text{oder } \lambda = 100 - 0,36845t + 0,00081476t^2, \\ \text{für den 2. Draht: } \lambda &= 28,881 - 0,10949t + 0,00026162t^2 \\ &\text{oder } \lambda = 100 - 0,37912t + 0,00090585t^2, \\ \text{für den 3. Draht: } \lambda &= 28,649 - 0,10424t + 0,00021824t^2 \\ &\text{oder } \lambda = 100 - 0,36385t + 0,00076177t^2. \end{aligned}$$

Die Leitungsfähigkeit der Drähte ward nicht verändert, nach mehrtägigem Erhitzen auf  $100^\circ$ . Der für Zink (galvanoplastisch niedergeschlagen, geschmolzen und geprefst) gefundene Werth der Leitungsfähigkeit war

$$27,39 \text{ bei } 17,6^\circ \quad \text{reducirt auf } 0^\circ \quad 29,220.$$

Indem wir diese Werthe wie vorher behandeln, finden wir die Formel für Zink:

$$\lambda = 29,022 - 0,10752t + 0,0002401t^2.$$

#### Kadmium.

Das Metall wurde nach der, in Pogg. Ann. Bd. 110 S. 21, beschriebenen Methode gereinigt, die Drähte sämmtlich geprefst. Tabelle VI giebt die erhaltenen Resultate.

### Tabelle VI.

1. Draht	2. Draht	3. Draht
625 mm	559 mm	439 mm
0,641 mm	0,678 mm	0,684 mm

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

[illegible]

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leistungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

1. Draht:	$\lambda = 24,100 - 0,08554t + 0,0001740t^2$	oder $\lambda = 100 - 0,36744t + 0,0007221t^2$
für den		
2. Draht:	$\lambda = 24,240 - 0,096753t + 0,0002548t^2$	$\lambda = 100 - 0,39915t + 0,0010511t^2$
für den		
3. Draht:	$\lambda = 22,974 - 0,078004t + 0,0001147t^2$	$\lambda = 100 - 0,33953t + 0,0004995t^2$
für den		

Die nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° erhaltenen Veränderungen in der Leitungsfähigkeit der Drähte, sind unglücklicher Weise verloren gegangen. Es mag bemerkt werden, daß diese Veränderungen sehr gering waren und daß eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit stattfand.

Die Leitungsfähigkeit des Kadmium war gefunden worden <sup>1)</sup>

22,10 bei 18,8°

reducirt auf 0°.

23,678.

Wir leiten daher in der oben angegebenen Weise für Kadmium die Formel ab:

$$\lambda = 23,725 - 0,087476t + 0,0001797t^2.$$

Wenn reines Kadmium über 80° C. erhitzt wird, so wird es äußerst spröde, ja es kann sogar in einem heißen Mörtel mit der größten Leichtigkeit gepulvert werden. Wir würden die Bestimmungen der Drähte nicht haben ausführen können, wenn sie nicht überfirnist gewesen wären, da sie sonst durch das Bewegen des Oeles beim Umrühren in Stücke zerfallen wären. Es ist bemerkenswerth, daß diese Aenderung in der molecularen Beschaffenheit der Drähte nicht irgend erheblich in der Leitungsfähigkeit sichtbar wird.

#### Z i n n.

Gereinigt durch Auflösen von käuflichem Zinn in Salpetersäure und Reduciren des gewaschenen Oxyds mit Lampenrufs. Gepresste Drähte wurden angewendet. Tabelle VII enthält die Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222.

**Tabelle VII.**

Länge: Durchmesser:	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
	279mm 0,559mm	reducirt auf 0°=11,710	375mm 0,634mm	reducirt auf 0°=12,324	315mm 0,729mm	reducirt auf 0°=13,108
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen	18,2°=10,970	0°=11,710	18,1°=11,532	0°=12,324	18,2°=12,285	0°=13,108
nach 1äg. Erhitzen	19,4°=11,124	0°=11,926	19,1°=11,442	0°=12,273	18,4°=12,291	0°=13,124
nach 2äg. Erhitzen	27,0°=10,852	0°=11,956	18,6°=11,448	0°=12,257	18,4°=12,296	0°=13,129
nach 3äg. Erhitzen	28,0°=10,835	0°=11,980	18,4°=11,464	0°=12,264	—	—

**Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:**

°C.	1. Draht		°C.		2. Draht		°C.		3. Draht		
	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
12,90	11,4110	11,4202	— 0,0092	11,80	11,7144	11,7227	— 0,0083	10,00	12,649	12,660	— 0,011
25,27	10,3920	10,9246	+ 0,0074	26,32	11,1287	11,1153	+ 0,0134	26,54	11,944	11,934	+ 0,010
40,55	10,3570	10,3436	+ 0,0134	40,04	10,5805	10,5732	+ 0,0073	39,52	11,408	11,391	+ 0,017
54,15	9,8498	9,8558	— 0,0060	54,02	10,0451	10,0526	— 0,0075	56,27	10,717	10,727	— 0,010
70,53	9,2980	9,3046	— 0,0066	70,02	9,4883	9,4961	— 0,0078	70,30	10,189	10,202	— 0,013
83,13	8,9033	8,9078	— 0,0045	85,02	9,0102	9,0127	— 0,0025	85,72	9,654	9,657	— 0,003
100,90	8,3937	8,3881	+ 0,0056	98,50	8,6158	8,6096	+ 0,0062	97,30	9,279	9,270	+ 0,009

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht:  $\lambda = 11,9613 - 0,042902t + 0,00007422t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,35867t + 0,00062053t^2$ .

für den 2. Draht:  $\lambda = 12,2419 - 0,044965t + 0,00008213t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,36730t + 0,00067088t^2$ .

für den 3. Draht:  $\lambda = 13,1186 - 0,046561t + 0,00007206t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,35492t + 0,00054929t^2$ .

Wir sehen aus diesen Resultaten, daß nach Erwärmen auf 100° Draht 1 und 2 an Leitungsfähigkeit in geringem Grade abnahmen, während Draht 3 wenig zunahm. Die Leitungsfähigkeit von Zinn wurde gefunden:

11,45 bei 21

reducirt auf 0°

12,351

und indem wir, wie früher, die Formel für Zinn berechneten, fanden wir:

$$\lambda = 12,366 - 0,044554t + 0,00007588t^2.$$

#### Blei.

Gereinigt durch Glühen des zweimal umkrystallisirten essigsäuren Salzes. Die Drähte 1 und 2 waren geprefst, Draht 3 gezogen. Keine Veränderung der Leitungsfähigkeit konnte nach zweitägigem Erhitzen auf 100° bemerkt werden. Tabelle VIII giebt die Resultate.





Der für die Leitungsfähigkeit von Blei gefundene Werth war:

7,77 bei 17,3° C.

reducirt auf 0°.

8,304

und indem wir die Mittelwerthe wie oben behandeln, erhalten wir die Formel:

$$\lambda = 8,318 - 0,032237t + 0,00007608t^2$$

#### Arsenik.

Durch Sublimation gereinigt. Kleine Stäbe wurden von einem verhältnißmäßsig dichten Stück geschnitten und an Kupferdrähte angelöthet; aber wegen der äußersten Sprödigkeit des Arsensiks wurden die Stäbe in Glasröhren gethan, deren Enden mit Gyps verschlossen waren, durch welchen die Kupferdrähte hindurchgingen. Da diese, um den Gyps zu trocknen, mehre Tage im Wasserbade erhitzt wurden, so zeigte sich nach zweitägigem Erhitzen im Oelbade keine Veränderung in der Leitungsfähigkeit.

Die für die Leitungsfähigkeit des Arsensiks gefundenen Werthe stimmen so gut überein, als man erwarten kann, wenn man bedenkt, daß die Stäbe mit der Hand angefertigt waren, und daß das Metall etwas porös war. Die Schwierigkeiten, Stäbe des Metalls von gehöriger Länge zu erhalten, sind so groß, daß wir uns mit zwei Reihen begnügt haben. Diese sind in Tabelle IX gegeben.

Tabelle IX.

	1. Stab.	2. Stab.
Länge:	50,4mm	55,5mm
Durchmesser:	0,93mm	1,01mm

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche für jede der folgenden mittleren Temperaturen gefunden wurden, waren:

1. Stab				2. Stab			
° C	beob.	ber.	Diff.	° C	beob.	ber.	Diff.
14,20	5,0203	5,0180	+ 0,0023	13,50	4,0051	4,0037	+ 0,0014
25,30	4,8007	4,8008	- 0,0001	24,50	3,8371	3,8450	- 0,0079
37,80	4,5710	4,5736	- 0,0026	40,15	3,6367	3,6311	+ 0,0056
55,00	4,2854	4,2906	- 0,0052	55,55	3,4447	3,4341	+ 0,0106
70,00	4,0767	4,0722	+ 0,0045	69,90	3,2559	3,2628	- 0,0069
85,30	3,8810	3,8764	+ 0,0046	82,50	3,1144	3,1221	- 0,0077
101,00	3,7005	3,7041	- 0,0036	99,80	2,9485	2,9435	+ 0,0050

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden, und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Stab:  $\lambda = 5,3168 - 0,021874t + 0,00005848t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,41141t + 0,0011000t^2$ ,

für den 2. Stab:  $\lambda = 4,2078 - 0,015506t + 0,00002843t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,36851t + 0,00067570t^2$ .

Indem wir das Mittel der beiden für Arsenik bei 0° gefundenen Werthe nehmen, so erhalten wir für die Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die Formel:

$$\lambda = 4,7623 - 0,018571t + 0,00004228t^2.$$

#### Antimon.

Gereinigt durch zweimaliges Umkrystallisiren von käuflich reinem weinsaurem Antimonoxyd-Kali, Glühen und Schmelzen mit Antimonsäure.

Da Antimon so sehr spröde ist, so konnte man nicht damit in Form von Draht umgehen. Es wurde daher im Kopfe einer Thonpfeife geschmolzen und in den Stiel hinabfließen gelassen. Auf diese Weise konnten wir Drähte des Metalls erhalten, mit denen sich arbeiten liefs. Nachdem der Kopf abgebrochen worden war, wurden die Enden des Stiels so heifs gemacht, dafs das Metall schmolz: es wurden nun reine Kupferdrähte in das flüssige Metall geschoben und dieses hielt beim Erstarren jene fest. Die freien Enden der Kupferdrähte wurden dann an die dicken Kupferdrähte im Troge angelöthet. Unglücklicherweise wurden die Kupferdrähte im Pfeifenstiele nach zwei- oder dreitägigem Erhitzen jedesmal locker und mußten von Neuem angelöthet werden; es konnten daher keine zuverlässigen Bestimmungen gemacht werden über die Wirkung von mehr- oder weniger tägigem Erhitzen auf 100° auf die Leitungsfähigkeit. Es mag jedoch im Allgemeinen erwähnt werden, dafs die Leitungsfähigkeit abnahm.

Da der Durchmesser des Pfeifenstiels nicht genau gemessen werden kann und man nicht wissen konnte, ob in den Drähten Höhlungen waren (verursacht durch Zusam-

menziehen beim Abkühlen und Krystallisiren), so wurde die zuerst beobachtete Leitungsfähigkeit = 100 gesetzt. Tabelle X giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle X.

°C.	1. Draht			°C.	2. Draht			°C.	3. Draht		
	beob.	ber.	Diff.		beob.	ber.	Diff.		beob.	ber.	Diff.
10,00	100,000	100,052	- 0,052	8,40	100,000	99,999	+ 0,001	13,80	100,000	99,901	+ 0,099
26,35	94,062	93,910	+ 0,152	25,60	93,947	93,850	+ 0,097	22,30	96,378	96,514	- 0,136
40,40	88,982	89,089	- 0,107	42,45	88,139	88,329	- 0,190	38,65	90,552	90,527	+ 0,025
54,55	84,633	84,664	- 0,031	57,80	83,707	83,731	- 0,024	53,50	85,671	85,692	- 0,021
70,65	80,126	80,152	- 0,026	69,45	80,691	80,517	+ 0,174	69,65	81,118	81,082	+ 0,036
83,50	77,071	76,953	+ 0,118	86,85	76,138	76,159	- 0,021	84,45	77,460	77,454	+ 0,006
99,40	73,430	73,484	- 0,054	101,25	72,922	72,953	- 0,031	98,80	74,448	74,480	- 0,032

Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Formeln waren:

für den 1. Draht:  $\lambda = 104,095 - 0,41487t + 0,0010755t^2$  oder  $\lambda = 100 - 0,39855t + 0,0010332t^2$ ,

für den 2. Draht:  $\lambda = 103,190 - 0,38721t + 0,0008748t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,37524t + 0,0008477t^2$ ,

für den 3. Draht:  $\lambda = 105,801 - 0,44541t + 0,0012995t^2$  „  $\lambda = 100 - 0,42099t + 0,0012283t^2$ .

Die beobachteten und die berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit stimmen in dieser und der vorhergehenden Tabelle nicht so gut überein, deswegen, weil die Temperatur des Bades nicht genau dieselbe war wie die des Drahtes: denn in einem Falle hatte die Hitze die mit Luft gefüllte Glasröhre, im andern die Wände des Pfeifenstieles zu passieren, ehe sie an das Metall gelangte.

Die Leitungsfähigkeit des Antimon wurde gefunden<sup>1)</sup>:

$$4,29 \text{ bei } 18,7^{\circ} \quad \text{reducirt auf } 0^{\circ} \quad 4,6172.$$

Indem wir diesen reducirten Werth, wie vorher angegeben, behandeln, erhalten wir für Antimon die Formel:

$$\lambda = 4,6172 - 0,018389t + 0,00004785t^2.$$

#### Wismuth.

Gereinigt durch Reduction von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mittelst Lampenrufs. Die Drähte waren geprefst. Tabelle XI giebt die erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222

Tabelle XI.

Länge: Durchmesser:	1. Draht 117mm 0,596mm		2. Draht 121,4mm 0,596mm		3. Draht 42,5mm 0,217mm	
	reducirt auf		reducirt auf		reducirt auf	
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen	16,6° = 1,1787	0° = 1,2517	18,8° = 1,1036	0° = 1,1773	16,6° = 1,2215	0° = 1,2951
do. nach 1 tåg. Erhitzen	17,6° = 1,3599	0 = 1,4494	19,0° = 1,3110	0 = 1,3995	17,8° = 1,3683	0 = 1,4569
do. nach 2 tåg. Erhitzen	18,2° = 1,3595	0 = 1,4521	19,0° = 1,3121	0 = 1,4006	17,6° = 1,3709	0 = 1,4587
do. nach 3 tåg. Erhitzen	18,0° = 1,3624	0 = 1,4541	19,9° = 1,3096	0 = 1,4023	17,9° = 1,3710	0 = 1,4603

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche für jede der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht		°C.		2. Draht		°C.		3. Draht	
	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.
9,20	1,4059	1,4058	+ 0,001	8,60	1,3654	1,3641	+ 0,0013	9,40	1,4129	1,4128
26,15	1,3226	1,3226	0,000	24,00	1,2909	1,2935	- 0,0026	25,65	1,3329	1,3339
39,50	1,2609	1,2614	- 0,005	38,75	1,2287	1,2297	- 0,0010	43,05	1,2551	1,2538
57,25	1,1863	1,1858	+ 0,005	55,30	1,1591	1,1593	- 0,0002	57,45	1,1913	1,1912
68,95	1,1397	1,1397	0,000	68,90	1,1058	1,1050	+ 0,0008	71,60	1,1315	1,1328
84,35	1,0833	1,0833	0,000	84,00	1,0478	1,0474	+ 0,0004	88,60	1,0671	1,0666
96,35	1,0428	1,0429	- 0,001	95,90	1,0039	1,0042	- 0,0006			

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden, und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht:  $\lambda = 1,4535 - 0,0052831t + 0,00001060t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,36347t + 0,0007293t^2$ ,

für den 2. Draht:  $\lambda = 1,4049 - 0,0047972t + 0,000006452t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,34146t + 0,0005762t^2$ ,

für den 3. Draht:  $\lambda = 1,4603 - 0,0051286t + 0,000007737t^2$

oder  $\lambda = 100 - 0,35120t + 0,0005298t^2$ .

Wir sehen aus dem Obigen, wie die Leitungsfähigkeit von Wismuth nach eintägigem Erhitzen auf 100° zugenommen hat. Diese Zunahme ist in der That so außerst schnell, daß man sie in den ersten zwei Stunden von fünf zu fünf Minuten verfolgen kann. Draht 1 änderte sich am ersten Tage um 16 Proc., Draht 2 um 19 Proc. und Draht 3 um 12 Proc. Draht 1 und 2 waren von demselben Stücke. Dieses Verhalten erklärt den Umstand, daß die Leitungsfähigkeit von Wismuth-Drähten so variirt; denn in der hier oft erwähnten Arbeit wurde das Maximum der Differenz bei 12 Drähten 22 Proc. gefunden. Beim Pressen der Drähte ist die Hitze der Presse nie constant, so daß, wenn bei großer Erhitzung gepresst wurde, wahrscheinlich Drähte von hoher Leitungsfähigkeit resultiren würden.

Die Leitungsfähigkeit des Wismuths wurde gefunden:

1,19 bei 13,8°

reducirt auf 0°

1,2484

und indem wir, wie vorher, das Mittel der Werthe nehmen, finden wir die Formel für Wismuth

$$\lambda = 1,2454 - 0,0043858t + 0,000007134t^2$$

#### Quecksilber.

Gereinigt durch wochenlanges Stehenlassen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul über Quecksilber, während es oft gut damit umgeschüttelt wurde. Die Bestimmungen wurden in einer calibrirten Thermometerröhre gemacht, an deren Enden Glasröhren von 13 bis 14<sup>mm</sup> Weite angeschmolzen und wie aus Fig. 6 Taf. II ersichtlich, ge-

bogen waren. Das angewandte Quecksilber war von verschiedenen Darstellungen. Die Röhren wurden mit heissem Quecksilber gefüllt, abkühlen gelassen und der Widerstand bestimmt. Diefs wurde zweimal wiederholt und der Widerstand gleich gefunden; es wurde daher angenommen, dafs wir auf diese Weise eine Röhre mit Quecksilber füllen können, ohne Luftbläschen. Diefs wird bewiesen durch die zwei erhaltenen Formeln, welche so gut mit einander übereinstimmen; denn wenn Luftbläschen da gewesen wären, so würden sich viel gröfsere Differenzen gefunden haben, da man kaum annehmen kann, dafs sie in beiden Fällen gleich grofs gewesen wären.

Das Quecksilber war mit dem Apparate verbunden durch amalgamirte Kupferdrähte von 4 bis 5<sup>mm</sup> Dicke. Tabelle XII giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle XII.

Länge der Röhre 269 <sup>mm</sup>				Durchmesser der Röhre 1,424 <sup>mm</sup>			
1. Reihe.				2. Reihe.			
° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.
0,00	1,6529	1,6533	— 0,0004	0,00	1,6521	1,6530	— 0,0009
20,95	1,6272	1,6268	+ 0,0004	20,55	1,6276	1,6272	+ 0,0004
39,92	1,6010	1,6018	— 0,0008	40,45	1,6003	1,6011	— 0,0008
60,40	1,5741	1,5738	+ 0,0003	59,82	1,5750	1,5746	+ 0,0004
80,70	1,5454	1,5450	+ 0,0004	79,78	1,5465	1,5462	+ 0,0003
99,30	1,5174	1,5177	— 0,0003	99,90	1,5162	1,5164	— 0,0002

Die Formeln, welche von den Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

$$\text{für die 1. Reihe: } \lambda = 1,6533 - 0,001237t - 0,000001297t^2$$

$$\text{oder } \lambda = 100 - 0,07482t - 0,0000785t^2,$$

$$\text{für die 2. Reihe: } \lambda = 1,6530 - 0,001224t - 0,000001434t^2$$

$$\text{oder } \lambda = 100 - 0,07405t - 0,00008676t^2.$$

Der für die Leitungsfähigkeit von Quecksilber gefundene Werth war

reducirt auf 0°

1,63 bei 22,8°

1,6588



Indem wir wie vorher das Mittel der Werthe nehmen, erhalten wir die Formel für Quecksilber:

$$\lambda = 1,656 - 0,0012326t - 0,000001368t^2.$$

#### Tellurium.

Um das käufliche Metall zu reinigen, wurde es in Königswasser gelöst, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Ueberschufs von kohlensaurem Natron geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Baryt versetzt, um etwa vorhandene selenige Säure niederschlagen. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft mit Ueberschufs von Salzsäure, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und durch schweflige Säure gefällt.

Da die Leitungsfähigkeit desselben so gering ist, so wurden Stäbe von ungefähr 15<sup>mm</sup> Länge und 3 bis 5<sup>mm</sup> Durchmesser angewandt. Stäbe 1 und 2 waren von derselben Darstellung. Stab 3 von einer andern. Die Messungen der Stäbe konnten nicht genau ausgeführt werden, wir haben deshalb den zuerst beobachteten Werth der Leitungsfähigkeit = 100 gesetzt. Tabelle XIII giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle XIII.

		Stab 1	Stab 2	Stab 3
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen		15,4° = 100	15,9° = 100	15,6° = 100
do.	nach 1 <sup>1/2</sup> g. Erhitzen	15,4 = 79,145	13,0 = 86,50	12,6 = 83,16
do.	» 2 » »	16,0 = 45,449	13,6 = 76,51	14,1 = 69,23
do.	» 3 » »	16,0 = 22,378	16,4 = 70,43	16,9 = 61,25
do.	» 4 » »	15,0 = 16,129	16,6 = 65,68	17,2 = 54,92
do.	» 5 » »	15,2 = 8,068	16,8 = 61,68	17,8 = 50,69
do.	» 6 » »	15,0 = 6,989	17,2 = 56,85	16,6 = 46,11
do.	» 7 » »	14,2 = 5,787	16,6 = 54,88	16,4 = 42,35
do.	» 8 » »	15,5 = 4,800	16,1 = 51,33	15,8 = 38,64
do.	» 9 » »	16,8 = 4,621	15,6 = 46,27	16,2 = 35,31
do.	» 10 » »	15,3 = 4,894	16,2 = 45,26	16,4 = 33,50
do.	» 11 » »	15,0 = 4,181	16,6 = 42,10	16,8 = 30,97
do.	» 12 » »	16,1 = 4,1371	17,4 = 41,31	18,2 = 29,98
do.	» 13 » »	14,6 = 4,0844	16,0 = 39,28	15,6 = 28,21
do.	» 14 » »		17,1 = 37,72	16,8 = 26,73
do.	» 15 » »		15,4 = 35,35	15,4 = 23,68
do.	» 16 » »		15,6 = 32,23	16,0 = 19,43
do.	» 17 » »		17,0 = 29,92	17,6 = 16,65
do.	» 18 » »		17,6 = 28,11	17,0 = 14,43
do.	» 19 » »		16,2 = 26,25	16,4 = 12,59
do.	» 20 » »		13,0 = 25,54	14,4 = 11,68
do.	» 21 » »		13,4 = 24,12	13,6 = 10,34
do.	» 22 » »		12,8 = 23,29	13,6 = 9,32
do.	» 23 » »		13,6 = 22,00	14,1 = 8,64
do.	» 24 » »		14,1 = 21,45	13,8 = 7,92

reducirt auf  
0° = 3,7662  
0 = 3,7646

14,6 = 7,36  
14,2 = 6,97

14,6 = 20,86  
15,8 = 20,17

do. » 25 »  
do. » 26 »

do.	25	14,6	20,86	reduct auf	14,6	=	7,36
do.	26	15,8	20,17		14,2	=	6,97
do.	27	16,0	19,74		14,8	=	6,66
do.	28	13,0	19,68		15,8	=	6,52
do.	29	12,2	19,650	0° = 19,977	15,8	=	6,35
do.	30	12,0	19,633	0° = 19,955	12,6	=	6,12
do.	31	11,9	19,633	0° = 19,953	12,0	=	6,064
do.	32				11,8	=	6,030
do.	33				12,2	=	6,062
do.	34					=	5,6191

Die Mittel der für die Leitungsfähigkeit gefundenen Werthe bei den folgenden mittleren Temperaturen waren:

Stab I				Stab 2				Stab 3				
° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.	
10,40	3,9566	3,9575	— 0,0009	A.	19,976	19,972	+ 0,004	4,2	5,6646	5,6797	— 0,0151	
25,25	4,5212	4,5240	— 0,0028		19,650	19,660	— 0,010	22,8	6,7456	6,7392	+ 0,0064	
38,85	5,3940	5,3846	+ 0,0094		19,477	19,466	+ 0,011	39,4	8,6703	8,5781	+ 0,0922	
55,10	6,9089	6,9060	+ 0,0029		19,468	19,473	— 0,005	53,9	10,8460	10,9426	— 0,0946	
70,45	8,8706	8,9019	— 0,0313	B.	19,468	19,496	— 0,028	69,5	14,2472	14,3441	— 0,0969	
83,10	11,0316	11,0018	+ 0,0298		19,546	19,544	— 0,002	83,6	18,4043	18,2406	+ 0,1637	
99,40	14,3690	14,3764	— 0,0074		34,6	19,689	19,653	+ 0,036	98,8	23,3209	23,3769	— 0,0560
					39,7	20,513	20,464	+ 0,049				
				55,3	21,825	21,942	— 0,117					
				69,2	25,096	25,019	+ 0,077					
				86,4	29,765	29,784	— 0,019					
				103,6								

Die Formeln, welche von den Beobachtungen abgeleitet wurden und nach welchen die jedesmaligen berechneten Werthe erhalten wurden, waren:

Für Stab 1:

$$\lambda = 3,7619 + 0,011614t + 0,0006598t^2 + 0,000002994t^3$$

oder  $\lambda = 100 + 0,30873t + 0,01754t^2 + 0,00007959t^3,$

Für Stab 2, A:

$$\lambda = 20,162 - 0,055238t + 0,001085t^2$$

oder  $\lambda = 100 - 0,27447t + 0,005380t^2,$

Für Stab 2, B:

$$\lambda = 20,014 - 0,029569t + 0,0000939t^2 + 0,00001063t^3$$

oder  $\lambda = 100 - 0,14774t + 0,0004692t^2 + 0,00005314t^3,$

Für Stab 3:

$$\lambda = 5,5752 + 0,019274t + 0,0013235t^2 + 0,000003088t^3$$

oder  $\lambda = 100 - 0,34571t + 0,02374t^2 + 0,00005539t^3.$

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß sich Tellur von den andern Metallen sehr verschieden verhält; man sieht, um wie viel sich die Leitungsfähigkeit bei fortgesetztem Erhitzen auf 100° verringert und wie groß die Verschiedenheit in der Zeit ist, die erfordert wird, um eine constante Leitungsfähigkeit der Stäbe zu erhalten, oder in andern Worten, bis die Leitungsfähigkeit durch Erhitzen auf 100° nicht mehr verändert wird. Stab 1 erforderte 13 Tage, Stab 2 32 Tage und Stab 3 33 Tage; und wenn wir die zuerst beobachtete Leitungsfähigkeit = 100 setzen, so wurde Stab 1 auf 4, Stab 2 auf 19,6 und Stab 3 auf 6 reducirt.

Wenn wir nun die Bestimmungen der Leitungsfähigkeit der drei Stäbe bei verschiedenen Temperaturen betrachten, so fällt uns der große Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten auf. Bei der ersten Reihe bemerken wir, daß die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur rasch steigt, bei der zweiten findet eine Abnahme bis zu 29,4° statt, dann eine Zunahme, die ebenso schnell mit der Temperatur steigt wie vorher. Der dritte Stab verhält sich wie der erste. Es wurde vermuthet, daß die enorme Veränderung der Leitungsfähigkeit mit einer durch das Erhitzen veränderten krystallinischen Structur verbunden sey. Stab 1 zeigte aber nach dem Erhitzen keine veränderte Structur; Stab 2 und 3

werden von Zeit zu Zeit wieder geprüft werden, um zu sehen, ob sie ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder erlangen.

Alle drei Stäbe verhalten sich beim ersten Erhitzen bis zu  $70^{\circ}$  —  $80^{\circ}$  wie Metalle, d. h. ihre Leitungsfähigkeit nimmt bis zu dieser Temperatur ab, während sie dann zuzunehmen beginnt. Die Temperatur dieses Wendepunktes wird beim Erhitzen nach jedem Tage niedriger und bei den Stäben 1 und 3 ist er so zu sagen verschwunden.

Dieses Verhaltens wegen kann man Tellur als das Verbindungsglied zwischen Metallen und Metalloiden ansehen, denn nach Hittorf<sup>1)</sup> nimmt Selen bei steigender Temperatur sehr schnell an Leitungsfähigkeit zu, Graphit und Gaskohle<sup>2)</sup> verhalten sich ebenso; dann wieder hat Becquerel bewiesen, daß Gase erhitzt besser leiten als kalt. Aus diesen Thatsachen lernen wir eine andere Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften der Metalle und Metalloide kennen; nämlich daß die Leitungsfähigkeit der Metalle bei Erhöhung der Temperatur abnimmt, während die der Metalloide unter denselben Verhältnissen zunimmt.

Um die mit den reinen Metallen erhaltenen Resultate besser vergleichen zu können, geben wir die folgenden Tabellen. Tabelle XIV enthält alle von den Beobachtungen durch die Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Formeln, die Leitungsfähigkeit jedes Metalles bei  $0^{\circ} = 100$  gesetzt. Tabelle XV giebt das Mittel jener Formeln.

Tabelle XIV.

Silber 1, hart:	$\lambda = 100 - 0,38394t + 0,0009723t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0,37725t + 0,0008900t^2$
» 2, hart:	$\lambda = 100 - 0,38915t + 0,0010472t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0,39287t + 0,0010625t^2$
» 3, hart:	$\lambda = 100 - 0,37544t + 0,0009724t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0,37855t + 0,0009647t^2$

1) Pogg. Ann. Bd. 84 S. 214.

2) Pogg. Ann. Bd. 103 S. 432.

Kupfer	1, hart:	$\lambda = 100 - 0,37351 t + 0,0007716 t^2$
"	" weich:	$\lambda = 100 - 0,37291 t + 0,0007781 t^2$
"	2, hart:	$\lambda = 100 - 0,39173 t + 0,0009384 t^2$
"	" weich:	$\lambda = 100 - 0,38797 t + 0,0008986 t^2$
"	3, hart:	$\lambda = 100 - 0,39639 t + 0,0010173 t^2$
"	" weich:	$\lambda = 100 - 0,39954 t + 0,0010003 t^2$
Gold	1, hart:	$\lambda = 100 - 0,36405 t + 0,0008181 t^2$
"	" weich:	$\lambda = 100 - 0,37017 t + 0,0008526 t^2$
"	2, hart:	$\lambda = 100 - 0,35877 t + 0,0007807 t^2$
"	3, hart:	$\lambda = 100 - 0,37551 t + 0,0009309 t^2$
"	" weich:	$\lambda = 100 - 0,36877 t + 0,0008490 t^2$
Zink	1:	$\lambda = 100 - 0,36845 t + 0,0008147 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,37911 t + 0,0009058 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,36385 t + 0,0007618 t^2$
Kadmium	1:	$\lambda = 100 - 0,36745 t + 0,0007220 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,39915 t + 0,0010511 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,33953 t + 0,0004995 t^2$
Zinn	1:	$\lambda = 100 - 0,35867 t + 0,0005205 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,36730 t + 0,0006709 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,35492 t + 0,0005493 t^2$
Blei	1:	$\lambda = 100 - 0,38561 t + 0,0008989 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,38553 t + 0,0008788 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,39153 t + 0,0009661 t^2$
Arsenik	1:	$\lambda = 100 - 0,41141 t + 0,0011000 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,36851 t + 0,0006757 t^2$
Antimon	1:	$\lambda = 100 - 0,39855 t + 0,0010332 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,37524 t + 0,0008477 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,42099 t + 0,0012283 t^2$
Wismuth	1:	$\lambda = 100 - 0,36383 t + 0,0007293 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,34146 t + 0,0004593 t^2$
"	3:	$\lambda = 100 - 0,35120 t + 0,0005298 t^2$
Quecksilber	1:	$\lambda = 100 - 0,074820 t - 0,00007847 t^2$
"	2:	$\lambda = 100 - 0,074047 t - 0,00008676 t^2$
Tellurium	1:	$\lambda = 100 + 0,30873 t + 0,017540 t^2$
		$+ 0,00007959 t^3$
"	2, A:	$\lambda = 100 - 0,27447 t + 0,0053802 t^2$
"	2, B:	$\lambda = 100 - 0,14774 t + 0,00046917 t^2$
		$+ 0,00005314 t^3$
"	3:	$\lambda = 100 + 0,34571 t + 0,023739 t^2$
		$+ 0,00005539 t^3$

der  
noch  
sen  
0°,  
men  
Tem

Tabelle XV.

Silber	$\lambda = 100 - 0,38287t + 0,0009848t^2$
Kupfer	$\lambda = 100 - 0,38701t + 0,0009009t^2$
Gold	$\lambda = 100 - 0,36745t + 0,0008443t^2$
Zink	$\lambda = 100 - 0,37047t + 0,0008274t^2$
Kadmium	$\lambda = 100 - 0,36871t + 0,0007575t^2$
Zinn	$\lambda = 100 - 0,36029t + 0,0006136t^2$
Blei	$\lambda = 100 - 0,38756t + 0,0009146t^2$
Arsen	$\lambda = 100 - 0,38996t + 0,0008879t^2$
Antimon	$\lambda = 100 - 0,39826t + 0,0010364t^2$
Wismuth	$\lambda = 100 - 0,35216t + 0,0005728t^2$
Mittel	$\lambda = 100 - 0,37647t + 0,0008340t^2$

Aus der letztern Tabelle sieht man, wie nahe die Werthe der Constanten  $y$  und  $x$  übereinstimmen, und um dies in noch auffallenderer Weise zu zeigen, so sind die nach diesen Formeln berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $80^\circ$  und  $100^\circ$  in Tabelle XVI zusammengestellt, zugleich mit den Werthen, die sich für diese Temperaturgrade aus dem Mittel jener Formeln berechnen.

Tabelle XVI.

° C.	Silber	Kupfer	Gold	Zink	Kadmium	Zinn	Blei	Arsen	Antimon	Wismuth	nach dem Mittel der Formeln berechnet	größte Differenz vom Mittel
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00
20	92,74	92,62	92,99	92,92	92,93	93,04	92,62	92,56	92,45	93,18	92,80	0,38
40	86,26	85,96	86,65	86,50	86,46	86,51	85,96	85,82	85,73	86,83	86,27	0,56
60	80,57	80,01	80,98	80,75	80,60	80,59	80,04	79,80	79,84	80,93	80,41	0,61
80	75,67	74,80	76,01	75,66	75,35	75,10	74,85	74,50	74,77	75,49	75,23	0,78
100	71,56	70,31	71,70	71,23	70,70	70,11	70,39	69,88	70,54	70,51	70,69	1,01

In Tabelle XVII geben wir die Leitungsfähigkeit der Metalle bei  $0^{\circ} = 100$ , verglichen mit einem harten Silberdraht bei  $0^{\circ} = 100$ , und ferner die bei  $100^{\circ}$ , einen harten Silberdraht  $= 100$  gesetzt.

A  
leiter  
Leitu  
verän  
selbe  
schen  
fund  
von

1, 2  
bere  
bew  
von  
in  
der  
für



Tabelle XVII.

	Leitungsfähigkeit		
	bei 0°	bei 100°	bei 100°
Silber, hart	100	71,56	100
Kupfer, hart	99,95	70,27	98,20
Gold, hart	77,96	55,90	78,11
Zink	29,02	20,67	28,89
Kadmium	23,72	16,77	23,44
Zinn	12,36	8,67	12,12
Blei	8,32	5,86	8,18
Arsen	4,76	3,33	4,65
Antimon	4,62	3,26	4,55
Wismuth	1,245	0,878	1,227

Aus diesen Tabellen dürfen wir wohl das Gesetz ableiten, daß *alle reinen Metalle im festen Zustande ihre Leitungsfähigkeit zwischen 0° und 100° in demselben Maafse verändern,* vorzüglich da wir finden, daß Drähte desselben Metalles fast dieselben Unterschiede zeigen, als zwischen den mittlern Resultaten für verschiedene Metalle gefunden wurde. In Tabelle XVIII sind zwei Beispiele hiervon gegeben.

Tabelle XVIII.

° C.	Kupfer		Kadmium	
	1. weich	3. weich	2.	3.
0	100,00	100,00	100,00	100,00
20	92,85	92,41	92,44	93,41
40	86,33	85,62	85,72	87,22
60	80,43	79,63	79,84	81,42
80	75,15	74,44	74,79	76,03
100	70,49	70,05	70,60	71,04

In Tabelle XIX sind die Widerstände der Kupferdrähte 1, 2 und 3 und die aus dem Mittel aller sechs Formeln berechneten enthalten: wir stellen diese zusammen, um zu beweisen, daß der Widerstand eines Drahtes nicht (wie von einigen Forschern auf diesem Gebiete behauptet wird) in geradem Verhältniß mit der Temperatur zunimmt, sondern daß die Formel für die Correction des Widerstandes für Temperatur  $\lambda = x + yt + zt^2$  und nicht  $\lambda = x + yt$  ist.

Tabelle XIX.

## 1. Draht.

hart			weich		
° C.	Widerstand	Zunahme des Wider- standes für 1°	° C.	Widerstand	Zunahme des Wider- standes für 1°
0	98,382	—	0	98,241	—
16,86	104,74	0,3771	17,00	104,67	0,3782
29,88	109,81	0,3825	29,63	109,54	0,3813
51,03	118,72	0,3985	50,22	118,08	0,3950
69,52	126,59	0,4057	69,60	126,23	0,4021
83,77	132,60	0,4085	83,42	132,21	0,4072
96,60	139,22	0,4142	99,37	139,10	0,4112

## 2. Draht.

0	98,412	—	0	97,902	—
19,17	105,98	0,3948	18,96	105,28	0,3891
30,95	110,88	0,4028	31,86	110,59	0,3982
98,53	118,32	0,4102	52,05	119,08	0,4069
69,22	127,16	0,4153	70,27	126,85	0,4119
83,77	133,31	0,4166	83,81	132,58	0,4138
99,00	139,80	0,4181	99,57	139,36	0,4164

## 3. Draht.

0	99,384	—	0	97,806	—
12,65	104,42	0,3981	13,45	103,14	0,3966
25,61	109,82	0,4075	26,15	108,41	0,4055
39,52	115,72	0,4134	39,35	113,99	0,4113
53,92	121,85	0,4167	55,50	120,95	0,4170
69,90	128,54	0,4171	69,90	127,00	0,4176
84,87	134,82	0,4175	84,67	133,25	0,4186
99,92	140,94	0,4159	99,05	139,32	0,4190

Widerstand berechnet aus dem Mittel  
der sechs für das Kupfer gefundenen  
Formeln

Widerstand berechnet aus dem Mittel  
von allen Formeln

0	100	—	0	100	—
20	107,97	0,3985	20	107,76	0,3880
40	116,33	0,4082	40	115,91	0,3977
60	124,98	0,4163	60	124,36	0,4060
80	133,69	0,4211	80	132,92	0,4115
100	142,22	0,4222	100	141,46	0,4146

Die mit einer Formel von vier oder mehr Gliedern berechneten Werthe würden noch besser mit den beobachteten übereingestimmt haben, als die gegebenen. Wir haben, wie Tabelle XX zeigt, für einen harten Kupferdraht (natürlich erst für mehrere Tage auf 100° erhitzt), eine Formel mit drei und eine mit vier Gliedern berechnet, und man wird sehen, um wie viel besser die mit der erstern berechneten Werthe übereinstimmen mit den Beobachtungen.

Tabelle XX.

°C.	beobachtet	I.		II.	
		berechnet	Diff.	berechnet	Diff.
10,9	95,169	95,166	+ 0,003	95,134	+ 0,035
30,1	88,537	88,534	+ 0,003	88,588	— 0,051
49,5	82,610	82,605	+ 0,005	82,627	— 0,017
69,0	77,320	77,334	— 0,014	77,297	+ 0,023
82,8	73,976	73,966	+ 0,010	73,926	+ 0,050
97,9	70,579	70,580	— 0,001	70,619	— 0,040

I. berechnet nach Formel:

$$\lambda = 99,307 - 0,39301t + 0,0012318t^2 - 0,000002193t^3.$$

II. berechnet nach der Formel:

$$\lambda = 99,137 - 0,37675t + 0,0008728t^2$$

Wir haben uns indess begnügt mit einer Formel von drei Gliedern, da die daraus berechneten Werthe gewöhnlich mit den Beobachtungen so weit übereinstimmen als einem Unterschiede von 0,1° bis 0,2° entspricht, und da die Berechnungen viergliedriger Formeln die mit der Untersuchung verbundene Arbeit ungeheuer vermehrt haben würde.

Es könnte aber gefragt werden, wie es komme, daß die für Drähte desselben Metalles erhaltenen Formeln so sehr variiren, daß sie in der That Unterschiede zeigen, die fast der mittleren Differenz der verschiedenen Metalle gleich sind. Daß hieran nicht Beobachtungsfehler Schuld sind, davon haben wir uns wiederholt überzeugt; denn man vergleiche die Formeln der harten (oder vielmehr theilweise weichen) und der weichen Drähte, und sehe wie gut sie mit einander übereinstimmen. Es scheint jedoch wohl daran zu liegen, daß die moleculare Beschaffenheit der Drähte

in jedem Falle verschieden ist: denn man betrachte nur den Einfluss, den mehrtägiges Erhitzen der Drähte desselben Metalles auf 100° hervorbringt, und wie verschieden verhalten sie sich! Man nehme z. B. Kupfer: Die Leitungsfähigkeit von Draht 1 nimmt fast ebenso sehr zu, als ob er weich würde. Draht 2 verhält sich theilweise so, Draht 3 fast gar nicht. Und hier mag erwähnt werden, dass Silber- und Kupferdrähte durch Erhitzen auf 100° geschmeidiger werden und ihre Elasticität verlieren, während Gold gar nicht weicher zu werden scheint. Wiederum bei Kadmium haben wir gezeigt, dass es bei 80° spröde wird, und hier finden wir, dass die Formeln mehr als bei irgend einem andern Metall verschieden sind. Ferner betrachte man die mit Wismuth oder Tellur erhaltenen Resultate, und es kann wenig Zweifel seyn, dass der Grund, warum die Formeln von Drähten desselben Metalles nicht übereinstimmen, darin liegt, dass die moleculare Beschaffenheit in jedem verschieden ist. Und dass die Differenzen wirklich daher kommen, kann man auch aus dem Umstande schliessen, dass bei den Metallen, deren Drähte nach dem Erhitzen ihre Leitungsfähigkeit entweder gar nicht oder nur in geringem Grade verändert haben, die Formeln der einzelnen Drähte sehr genau mit einander übereinstimmen; man vergleiche z. B. Blei, Zinn und Quecksilber. Das Mittel der in den Tabellen gegebenen Werthe für die Leitungsfähigkeit stimmt mit dem der früheren Bestimmungen sehr gut überein, welche mit Drähten von Metallen von verschiedenen Darstellungen gemacht wurden.

Die folgenden Fragen haben sich uns im Laufe der gegenwärtigen Untersuchung aufgedrängt, deren Beantwortung wir uns selbst vorbehalten. Wir beabsichtigen sie zu Gegenständen kurzer Mittheilungen zu machen, die wir von Zeit zu Zeit der Royal Society vorlegen werden.

Wird ein hartgezogener Draht durch bloßes Liegenlassen etwas weich werden, und umgekehrt wird ein weicher

Draht  
lor d  
liche  
Erhitz  
Resul  
Welch  
Wism  
100°  
Es ist  
am ei  
tungs  
auf 10  
am an  
nig,  
stehen  
flüssig  
setze  
der T

II.

Aus  
ten für  
relativ  
ben v  
nau s  
berech  
Diese  
schen  
der L  
wie v

Draht theilweise hart werden? Werden Wismuth und Tellur durch Zeit oder durch starke Erkältung ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder erlangen? Können wir durch Erhitzen von Tellur etc. auf  $200^{\circ}$  oder höher, dasselbe Resultat in viel kürzerer Zeit hervorbringen als bei  $100^{\circ}$ ? Welches sind die thermoelektrischen Eigenschaften von Wismuth und Tellur, nachdem sie für mehrere Tage auf  $100^{\circ}$  erhitzt worden sind? Haben sie sich nicht verändert? Es ist eine merkwürdige Thatsache, daß Wismuth, welches am einen Ende der thermoelektrischen Reihe steht, an Leitungsfähigkeit zugenommen hat, nachdem es mehrere Tage auf  $100^{\circ}$  erhitzt worden ist, während Antimon und Tellur, am anderen Ende der Reihe, abnehmen, das eine nur wenig, das andere, in der thermoelektrischen Reihe höher stehende, ganz bedeutend. Wird geschmolzenes Tellur im flüssigen Zustande besser leiten, als fest? — Welchem Gesetze folgen die Legirungen in Hinsicht auf den Einfluss der Temperatur auf ihre Leitungsfähigkeit?

## II. Ueber die Volumscurven der gesättigten Salzlösungen; von P. Kremers.

Aus den Werthen, welche früher an verschiedenen Orten für die relative Löslichkeit der Salzatome und für die relativen Volumina der concentrirteren Lösungen angegeben wurden, lassen sich, wenn auch nicht immer ganz genau so doch wenigstens annähernd, die relativen Volumina berechnen, welche die gesättigten Salzlösungen besitzen. Diese Berechnungen haben insofern wohl einigen theoretischen Werth, als es sich bei der Erklärung des Phänomens der Lösung und Krystallisation nicht bloß darum handelt, wie viele der verschiedenen Salzatome eine constante Was-

sermenge bei den verschiedenen Temperaturen aufzulösen vermag, sondern weiter auch noch darum, bis zu welchem Grade die physikalischen Eigenschaften der lösenden Wassermenge dadurch modificirt werden können.

Die gesättigten Salzlösungen, deren Volumscurven im Nachfolgenden behandelt werden, sind solche, deren Salz- atome entstehen, wenn ein Atom der Gruppe

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

sich mit einem Atom der Gruppe Cl, Br, J oder einem der beiden Atomcomplexe O, SO<sub>3</sub> und O, NO<sub>3</sub> verbindet.

Da die Volumina der gesättigten Salzlösungen außerhalb der Beobachtungsgränzen liegen, so wird zunächst der Punkt erörtert werden müssen, ob nämlich die Erscheinungen innerhalb der Beobachtungsgränzen derart regelmässig sind, dafs sie auch weitere Schlüsse erlauben.

Wie schon aus einer frühern (Bd. 104, S. 136) Zusammenstellung ersichtlich ist, nehmen die Volumina der Salzlösungen, wenn bei constanter Temperatur nach und nach eine constante Anzahl von Salzatomen von einer gegebenen Wassermenge aufgelöst wird, anfänglich nicht gleichmäfsig, sondern in steigendem Maafse zu, wohingegen bei höheren Concentrationsgraden die Differenzen sich derart nähern, dafs sie an besagtem Orte als gleich angenommen wurden. Ob nun diese Differenzen wirklich ganz gleich und also die Volumscurven <sup>1)</sup> der Salzlösungen bei höhern Concentrationsgraden gerade Linien sind oder nicht, das möchte für

1) Diese Volumscurven, bei welchen die Temperatur constant und der Concentrationsgrad variabel ist, sind nicht zu verwechseln mit den andern Volumscurven, bei welchen die Temperatur variabel und der Concentrationsgrad constant ist.

die Temperatur von  $19^{\circ},5$  C. wohl leicht zu entscheiden seyn, da bei den in dieser Hinsicht anzustellenden Berechnungen nicht erst durch Interpolation gefundene, sondern die unmittelbar beobachteten Werthe zu Grunde gelegt werden können.

Aus den beiden früher (Bd. 99, S. 444) für die Concentrationsgrade von 43,79 und 103,59 Atomen LiCl beobachteten Werthen des Volums berechnet sich, wenn die Curve eine gerade Linie wäre, für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 64,51 Atomen das Volum 113,03, welches also um 0,04 gröfser ist als das beobachtete Volum 112,99; aus den beiden für die Concentrationsgrade von 64,51 und 143,47 Atomen LiCl beobachteten Werthen des Volums dagegen berechnet sich bei gleicher Annahme für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 103,59 Atomen das Volum 121,23, welches also um 0,06 kleiner ist als das beobachtete Volum 121,29. Die Volumscurve LiCl ist demnach auch bei den höhern Concentrationsgraden keine gerade Linie, sie nähert sich dieser nur, weil sie hier einen Inflexionspunkt hat, welcher den vorstehenden Zahlen zufolge zwischen den beiden Concentrationsgraden 64,51 und 103,59 liegen mufs. Der Inflexionspunkt wird bei einem Concentrationsgrade von ungefähr 80 Atomen liegen. In gleicher Weise berechnen sich aus den früher (Bd. 104, S. 155) angeführten Beobachtungen auch für die Volumscurven LiBr und LiJ Inflexionspunkte und zwar für die Volumscurve LiBr bei einem Concentrationsgrade von etwa 52 und für die Volumscurve LiJ bei einem Concentrationsgrade von etwa 37 Salzatomten. Alle drei Inflexionspunkte sind derart, dafs die Volumscurven bei niedrigeren Concentrationsgraden ihre convexe und bei höhern Concentrationsgraden ihre concave Seite der Abscissenaxe zukehren und wenn auch die Lage der Inflexionspunkte nicht ganz genau bestimmt seyn sollte, so ist doch deren Abstand zu bedeutend, als dafs der hinsichtlich der Aufeinanderfolge der drei Inflexionspunkte und der relativen Gewichte der Salzatomte beobachtete Zusam-



menhang durch etwaige Correctionen gestört werden könnte. Das Atom Li, das leichteste der eingangs zusammengestellten neun Atome, scheint zugleich auch dasjenige Atom zu seyn, welches in Verbindung mit den Atomen Cl oder Br oder J Salzatome liefert, deren Volumscurven ihren Inflexionspunkt bei der relativ niedrigsten Temperatur haben. Die Volumscurve NaJ hat den früher (Bd. 103, S. 67) angeführten Beobachtungen zufolge ihren Inflexionspunkt erst bei dem Concentrationsgrade von etwa 75 Salzatomen und die beiden Volumscurven NaBr und NaCl können den früher (Bd. 104, S. 136) angeführten Differenzen zufolge denselben Punkt erst bei einem noch höhern Concentrationsgrade zeigen. Von den übrigen Volumscurven sind es nur noch zwei, bei welchen innerhalb der Beobachtungsgränzen ein Inflexionspunkt nachgewiesen werden konnte, nämlich ZnJ und ZnBr. Die Curve ZnJ besitzt denselben bei etwa 76 und die Curve ZnBr bei etwa 121 Salzatomen.

Wenn nun auch in Folge der so sehr verschiedenen Löslichkeit der Salzatome die vorliegenden Beobachtungen nur mangelhaft sind, so lassen dieselben sich doch alle dahin zusammenfassen, daß die Inflexionspunkte der Jodüre bei dem niedrigsten, die der Bromüre bei dem nächsthöheren und die der Chlorüre bei dem höchsten Concentrationsgrade liegen und daß ferner bei den einzelnen Gliedern dieser drei Gruppen der den Inflexionspunkt bezeichnende Concentrationsgrad zunimmt mit dem zunehmenden Gewichte der eingangs angeführten neun Atome.

Inwieweit die Lage der Inflexionspunkte durch Aenderungen der Temperatur verändert wird, möchte nun wohl zunächst zu erörtern seyn. Auch diesen Punkt möglichst genau, d. h. ohne Benutzung von Interpolationswerthen zu behandeln, ist von den bei 19°,5 C. beobachteten sechs Inflexionspunkten nur bei einem ausführbar, nämlich bei dem der Curve ZnBr. Die Concentrationsgrade, welche sich aus den frühern (Bd. 108, S. 118) Beobachtungen als

die La  
raturen

In  
gen,  
rungen  
mit s  
grade  
nehme

In  
flexion  
dert  
wohl  
sey d  
eine C  
fehler

O  
aus d  
die en  
denen  
stellt  
Linie  
lumsz  
Was  
ausge  
von  
dies  
übers

1) B  
Pog



die Lage der Inflexionspunkte bei den wachsenden Temperaturen bezeichnend berechnen, sind folgende:

bei 0° C. = 123 Atome Zn Br

„ 19°,5 = 121 „ „

„ 40 = 120 „ „

„ 60 = 119 „ „

„ 80 = 119 „ „

„ 100 = 119 „ „

In dem vorliegenden Falle sind demnach die Aenderungen, welche die Lage des Inflexionspunktes durch Aenderungen der Temperatur erleidet, derart, daß dieser Punkt mit steigender Temperatur in niedrigere Concentrationsgrade forttrückt, jedoch nicht in gleichem, sondern in abnehmendem Verhältnisse.

In welcher Weise ferner die Lage der fünf übrigen Inflexionspunkte durch Aenderungen der Temperatur verändert wird, das möchte aus den frühern Beobachtungen wohl nicht mit derselben Bestimmtheit abzuleiten seyn, es sey denn, daß die Verschiebung dieses Punktes mitunter eine Gröfse erreiche, bei welcher etwaige Interpolationsfehler unberücksichtigt bleiben können.

Ob nun dieser Fall mitunter eintritt, wird sich ergeben aus den Zahlen der nächstfolgenden Tabelle, in welcher die ersten und zweiten Differenzen der früher an verschiedenen Orten behandelten Volumscurven <sup>1)</sup> zusammengestellt sind. Die daselbst in ein und derselben horizontalen Linie angeführten ersten Differenzen bezeichnen die Volumszunahme für den Fall, daß das Volum des lösenden Wassers bei der nebenstehenden Temperatur durch 10000 ausgedrückt und darin nach und nach die constante Anzahl von 20 Salzatomen aufgelöst wird. Zum wie vielen Male dieß geschehen, ist durch die den verticalen Columnen überschriebenen Zahlen angedeutet.

1) Bei einigen sind kleine Corréctionen angebracht.

## LiCl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	358	44	402	12	414	6	420	— 2	418
19,5	376	34	410	8	418	6	424	0	424
40	376	32	408	8	416	7	423	1	424
60	365	34	399	10	409	9	418	4	422
80	347	38	385	12	397	13	410	6	416
100	324	42	366	18	384	16	400	7	407

## NaCl

Temp.	1		2		3
0° C.	337	70	407	43	450
19,5	380	48	428	34	462
40	400	38	438	30	468
60	405	35	440	29	469
80	399	37	436	31	467
100	386	42	428	28	456

## KCl

Temp.	1		2
0° C.	560	60	620
19,5	596	42	638
40	611	34	645
60	612	31	643
80	603	34	637
100	589	35	624

## MgCl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	174	63	237	26	263	32	295	13	308
19,5	196	50	246	22	268	30	298	12	310
40	198	48	246	20	266	31	297	11	308
60	188	50	238	23	261	30	291	13	304
80	171	53	224	26	250	33	283	14	297
100	145	62	207	29	236	36	272	16	288

## ZnCl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	177	149	326	52	378	15	393	12	405
19,5	228	124	352	42	394	8	402	10	412
40	264	106	370	34	404	3	407	8	415
60	291	89	380	29	409	— 1	408	9	417
80	311	76	387	20	407	1	408	9	417
100	323	69	392	12	404	1	405	9	414

## Cd Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	283	57	340	31	371	20	391	15	406
19,5	316	46	362	24	386	16	402	12	414
40	334	45	379	18	397	13	410	9	419
60	345	44	389	16	405	10	415	7	422
80	351	45	396	13	409	8	417	6	423
100	354	44	398	12	410	6	416	6	422

## Ca Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	206	67	273	32	305	24	329	15	340
19,5	238	52	290	28	318	22	340	22	362
40	249	48	297	27	324	21	345	24	369
60	246	50	296	28	324	23	347	24	371
80	234	55	289	30	319	26	345	26	371
100	215	60	275	35	310	31	341	29	370

## Sr Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	212	74	286	32	338	24	362	15	373
19,5	248	58	306	32	338	22	362	22	382
40	262	53	315	28	343	21	367	24	389
60	262	52	314	29	343	23	367	24	391
80	252	55	307	32	339	26	365	26	391
100	234	61	295	37	332	31	361	29	390

## Ba Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	264	50	354	32	386	24	410	15	422
19,5	304	50	354	32	386	22	410	22	432
40	321	43	364	28	397	21	415	24	439
60	322	45	367	29	405	23	417	24	442
80	313	47	360	32	409	26	417	26	443
100	297	52	349	37	410	31	416	29	442

## Li Br

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	528	33	561	9	570	0	570	-5	565
19,5	553	22	575	5	580	-2	578	-5	573
40	558	20	578	4	582	-2	580	-4	576
60	551	21	572	6	578	-1	577	-3	574
80	536	23	559	10	569	2	571	-2	569
100	513	31	544	11	555	5	560	2	562

## 404

## NaBr

Temp.	1	2	3	4
0° C.	472	538	572	606
19.5	522	564	588	612
40	547	579	597	615
60	556	584	600	614
80	553	581	600	614
100	542	572	594	610

## KBr

Temp.	1	2	3
0° C.	708	768	814
19.5	750	790	821
40	770	799	821
60	774	801	819
80	767	796	815
100	753	784	807

## MgBr

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	334	388	424	446	463
19.5	362	402	432	450	464
40	369	405	433	449	462
60	362	400	428	444	457
80	346	388	419	436	449
100	322	371	405	425	439

## ZnBr

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	283	439	502	522	537
19.5	328	472	520	533	547
40	358	497	533	540	553
60	381	512	539	544	555
80	398	523	542	544	540
100	413	528	541	540	553

## CdBr

Temp.	1	2	3
0° C.	435	492	530
19.5	474	518	544
40	497	536	553
60	511	545	556
80	517	551	556
100	518	552	557

## CaBr

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	341	53	394	39	433	22	455	28	483
19,5	378	40	418	30	448	18	466	24	490
40	394	34	428	27	455	18	473	20	493
60	393	37	430	27	457	16	473	21	494
80	383	40	423	30	453	17	470	21	491
100	364	46	410	35	445	18	463	22	485

## SrBr

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	358	67	425	33	458	23	477	29	505
19,5	400	48	448	24	472	16	488	22	501
40	419	40	459	20	479	16	495	22	511
60	421	41	462	18	480	16	496	22	512
80	413	43	456	20	476	16	492	22	508
100	397	47	444	24	468	18	482	24	500

## BaBr

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	464	63	527	41	568	23	590	29	621
19,5	510	42	552	32	584	16	601	22	631
40	531	34	565	29	594	16	611	22	641
60	535	34	569	27	596	16	613	22	643
80	528	37	565	28	593	16	610	22	640
100	513	41	554	31	585	18	601	24	631

## LiJ

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	683	24	707	7	714	-3	711	-3	708
19,5	719	13	731	-1	730	-7	723	-10	713
40	735	8	743	-7	736	-7	729	-12	717
60	735	10	745	-7	738	-11	727	-8	719
80	727	10	737	-3	734	-11	723	-13	711
100	709	16	725	-3	722	-9	713	-8	705

## NaJ

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	672	56	728	32	760	17	777	2	779
19,5	732	28	760	19	779	9	788	-1	787
40	766	14	780	13	792	2	794	-2	792
60	781	10	791	6	797	2	799	-5	794
80	785	8	793	5	798	0	798	-6	792
100	778	6	778	16	794	0	794	-7	787

## 406

## KJ

Temp.	1	2	3	4
0° C.	892	945	984	1011
19,5	944	972	999	1011
40	972	988	1007	1016
60	983	993	1011	1015
80	982	992	1007	1011
100	972	985	998	1002

## MgJ

Temp.	1	2	3	4
0° C.	492	550	582	596
19,5	532	570	592	600
40	548	580	594	600
60	550	580	590	594
80	540	570	584	586
100	520	558	570	572

## ZnJ

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	520	638	716	743	741
19,5	570	672	736	759	755
40	599	698	754	770	765
60	617	717	766	777	773
80	627	731	775	782	775
100	635	737	780	781	773

## CdJ

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	642	702	720	728	728
19,5	680	720	728	728	728
40	704	720	728	728	728
60	718	732	738	738	738
80	726	738	738	738	738
100	728	738	738	738	738

## CaJ

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	492	550	584	610	634
19,5	540	580	600	620	640
40	564	590	610	624	642
60	572	600	612	626	630
80	566	598	608	622	632
100	552	588	600	612	624

## SrJ

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	536	60	596	36	632	36	668		
19,5	590	32	622	26	648	28	676	28	704
40	618	20	638	18	656	22	678	30	708
60	628	16	644	14	658	20	678	26	704
80	626	14	640	14	654	20	674	26	700
100	612	20	632	14	646	18	664	26	690

## BaJ

Temp.	1		2		3		4
0° C.	602	56	658	34	692		
19,5	658	30	688	20	708	36	746
40	688	18	706	12	718	34	752
60	700	12	712	10	722	30	752
80	698	14	712	6	718	32	750
100	686	16	702	8	710	30	740

Den vorstehenden Zahlen zufolge sind die Aenderungen, welche die Lage der Inflexionspunkte in den fünf noch nicht behandelten Fällen durch Aenderungen der Temperatur erleidet, bedeutender als selbige weiter oben für ZnBr berechnet wurden und wird daher eine nähere Betrachtung auch dieser Verhältnisse wohl nicht ganz ohne Resultat seyn.

In den beiden Fällen ZnJ und NaJ ist nun der Einfluß der Temperatur auf die Lage des Inflexionspunktes wesentlich derselbe wie in dem vorerwähnten Falle ZnBr. Bei LiJ dagegen und, noch viel deutlicher ausgesprochen, bei LiBr ist der Einfluß der Temperatur auf die Lage des Inflexionspunktes nur bis zu bestimmten Gränzen derselbe und darüber hinaus der entgegengesetzte von dem bisher beobachteten und wenn endlich bei LiCl der Einfluß der Temperatur sich nur in der zuletzt angegebenen Weise äußert, so tritt also auch hier wieder der schon so oft beobachtete Wahrscheinlichkeitsfall ein, daß die angegebenen Erscheinungen, wenn nur innerhalb weiterer Gränzen beobachtet, nicht wesentlich verschieden seyn würden.

Was nun weiter den Verlauf der Volumscurven zu beiden Seiten der Inflexionspunkte anlangt, so ist derselbe,

abgesehen von einigen wenigen Fällen, derart dafs die zweiten Differenzen um so kleiner werden, je mehr sie sich den Inflexionspunkten nähern. Sind die Inflexionspunkte überschritten, so erreichen die zweiten Differenzen, soweit wenigstens bisher bekannt, nirgendwo eine besonders bemerkenswerthe Gröfse.

Da von den in vorangehender Tabelle zusammengestellten Salzen einzelne in dem Grade löslich sind, dafs der Concentrationsgrad von 100 Salzatomen von der Löslichkeitsgränze mitunter noch weit entfernt ist, so sind für diese Salze in der nachstehenden Tabelle, so weit die vorliegenden Beobachtungen gestatten<sup>1)</sup>, noch weitere Differenzen angeführt.

## Li Cl.

Temp.	6	7
0° C.	0 418	-4 414
19,5	-2 422	-4 418
40	-1 423	-5 418
60	-3 419	-1 418
80	-1 445	-1 414
100	2 409	-1 408

## Zn Cl.

Temp.	6	7
0° C.	13 418	2 420
19,5	10 422	4 426
40	14 426	2 428
60	9 426	4 430
80	7 414	4 428
100	8 422	2 424

## Cd Cl.

Temp.	6
0° C.	13 419
19,5	10 424
40	8 427
60	8 430
80	7 430
100	6 428

## Ca Cl.

Temp.	6
0° C.	
19,5	20 382
40	19 388
60	21 392
80	19 390
100	17 387

## LiBr

Temp.	6
0° C.	-10 555
19,5	-11 562
40	-11 565
60	-11 563
80	-8 561
100	-9 553

1) d. h. soweit sie derselben Versuchsreihe angehören.



## Zn Br.

Temp.	6	7
0° C.	15 552	0 552
19,5	14 561	-3 558
40	13 566	-4 562
60	13 568	-2 566
80	27 567	-3 564
100	11 564	-2 562

Wenn nun, was zwar nicht ganz genau ist, was indeß für die vorliegende Untersuchung wohl hinreichend seyn möchte, angenommen wird, daß die in einer der beiden vorangehenden Tabellen zuletzt angeführte Differenz auch für die höhern Concentrationsgrade dieselbe bleibt, so berechnen sich bei Zugrundelegung der früher an verschiedenen Orten angeführten Löslichkeitswerthe für die Volumina der gesättigten Salzlösungen die in der nächstfolgenden Tabelle angeführten relativen Werthe.

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
0° C.	130,8	112,1	111,5	146,4	120,2	116,6	139,9	139,7	136,2
19,5	139,7	113,1	114,4	157,6	124,6	121,1	144,0	145,8	142,3
40	145,1	113,6	117,0	167,8	129,8	125,1	149,1	154,6	148,1
60	149,0	114,0	119,3	172,5	132,0	128,4	155,1	167,2	152,9
80	156,4	114,3	121,4	180,1	132,6	131,4	215,5	179,3	157,6
100	166,4	114,4	123,3	186,1	133,1	133,7	231,1	180,4	159,1

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
19°,5 C.			129,7						117,5
40			130,4						119,4
60			130,8						121,3
80			132,1						123,2
100			133,7						126,7

	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
0° C.	113,1	107,2	104,1	127,1	114,9	117,2	138,1	129,7	128,9
19,5	121,7	110,1	105,9	132,4	117,9	119,3	142,2	133,8	137,8
40	138,6	113,0	107,2	150,2	121,4	121,8	147,6	138,7	143,3
60	145,2	117,1	108,2	166,4	125,3	124,0	170,5	144,9	145,8
80	150,3	118,5	109,0	169,9	130,9	126,1	186,4	155,3	148,8
100	156,2	119,9	109,5	173,2	140,1	128,2	193,1	171,4	151,6

Die vorstehenden Zahlenwerthe sind in Fig. 1 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar derart, daß die Temperaturen durch Abscissen und die Volumina durch Ordinaten ausgedrückt sind<sup>1)</sup>. Diese 20 Curven haben das mit einander gemein, daß sie mit steigender Temperatur von der Abscissenaxe ablaufen; sie unterscheiden sich dagegen wesentlich wieder dadurch, daß, während einzelne derselben durch das ganze Beobachtungsintervall hindurch einen continuirlichen Verlauf nehmen, andere wieder die anfängliche Richtung so wenig beibehalten, daß sie vielmehr als aus zwei verschiedenen Curven zusammengesetzt betrachtet werden können. Die Curven der erstgenannten Klasse bezeichnen die Volumina derjenigen gesättigten Salzlösungen, deren Salzatome innerhalb des ganzen Beobachtungsintervalls entweder wasserfrei oder in Verbindung mit einer constant bleibenden Anzahl von Wasseratomen herauskrystallisiren, wie etwa die Curven KCl oder BaCl; die Curven der letztgenannten Klasse dagegen bezeichnen mitunter die Volumina solcher gesättigten Salzlösungen, deren Salzatome in verschiedenen Abschnitten des beobachteten Temperaturintervalls mit verschiedenem Wassergehalt und demzufolge verschiedener Gestalt (Bd. 93 S. 153) herauskrystallisiren. Von den Salzlösungen dieser Art können vorerst nur vier mit Bestimmtheit hervorgehoben werden, nämlich LiCl, NaBr, NaJ und SrCl. Die vier in Fig. 1 Taf. VI näher bezeichneten Punkte, in welchen in den vier vorliegenden Fällen die beiden Curven sich schneiden, liegen bei Temperaturen, welche von den als Grenzen der verschiedenen Krystallisationen angegebenen so wenig sich unterscheiden, daß beide wohl als identisch betrachtet werden können und möchte ein Gleiches auch wohl in den Fällen anzunehmen seyn, wo die Durchschnittspunkte der beiden Curven zwar ziemlich bestimmt hervortreten, über Gestalt und Wasser-

1) Der Deutlichkeit wegen mußten einzelne Curven hin und wieder etwas verschoben werden. Diese Verschiebungen sind indeß nur ganz unbedeutend und unwesentlich.

gehalt der krystallisirenden Salze indeß noch wenig oder nichts bekannt ist <sup>1)</sup>).

Die vorerwähnte Erscheinung, welcher zufolge ein und dasselbe Salz innerhalb verschiedener Temperaturgränzen auch verschiedene Volumscurven der gesättigten Lösung darbietet, läßt schon vermuthen, daß es nicht gleichgültig seyn wird, welche von diesen verschiedenen Volumscurven mit einander zu vergleichen sind, wenn das Verhalten verschiedener Salze festgestellt und die scheinbar etwas verwickelten Verhältnisse der Fig. 1 Taf. VI auf möglichst einfache zurückgeführt werden sollen.

Es unterliegt nun zunächst wohl keinem Zweifel, daß die relative Lage der Curven verschiedener Salze möglichst einfach nur dann seyn wird, wenn die Salze entweder sämmtlich wasserfrei oder sämmtlich mit einer constanten Anzahl von Wasseratomen krystallisiren. Da indeß die Gränzpunkte der verschiedenen Krystallisationen, wenn auch in gleicher Weise auf einander folgend, doch für jedes einzelne Salz durch verschiedene Intervalle getrennt sind und also nicht auf einander fallen (Bd. 86 S. 375), so kann bei dem bisher noch so beschränkten Beobachtungsintervall ein jeder derartiger Vergleich auf eine verhältnißmäßig nur geringe Anzahl von Salzen sich erstrecken. Die Curven der verschiedenen Krystallisationen ein und desselben Salzes bieten übrigens so manche Aehnlichkeit hinsichtlich ihrer relativen Lage dar, daß auch dann noch mancher interes-

1) Es kann hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch Fälle vorliegen, wo der Durchschnittspunkt der beiden Curven und die Gränze der beiden Krystallisationsweisen bei merklich verschiedenen Temperaturen liegen, wie dieß z. B. bei der schwefelsauren Kalkerde und dem salpetersauren Lithon beobachtet wird. Die nächstliegende Ursache dieser Erscheinung möchte indeß wohl darin zu suchen seyn, daß das Beharrungsvermögen der Körper je nach der verschiedenen Aeußerungsweise auch in verschiedener Stärke auftritt, so daß also der Widerstand, welchen ein Salzatom ein und derselben mit wachsender Stärke einwirkenden Kraft entgegenzusetzen vermag, verschieden ist, je nachdem diese Kraft dasselbe aus der Lösung zu entfernen oder neu zu gestalten strebt.

santer Vergleich durchgeführt werden kann, wenn selbst die Curven verschiedener Krystallisationen von verschiedenen Salzen mit einander verglichen werden.

Damit nun die der Fig. 1 Taf. VI zu Grunde liegenden einfacheren Verhältnisse möglichst deutlich hervortreten, wird es vortheilhaft seyn, diese Figur zu zergliedern, wie diefs auch schon früher (Bd. 111 S. 60) in ähnlichen Fällen geschehen.

In den beiden Figuren 2 und 3, welche die verschiedenen der Fig. 1 Taf. VI entlehnten Gruppen gesondert darstellen, sind die einzelnen Curven auch wieder wie früher blofs durch das denselben eigenthümliche positivere Atom bezeichnet, wogegen das negativere den Curven ein und derselben verticalen Columne gemeinschaftliche Atom den einzelnen Columnen überschrieben ist. Die Temperaturen der Gränzpunkte <sup>1)</sup> verschiedener Krystallisationen oder der Kreuzungspunkte verschiedener Curven sind daselbst nicht näher angegeben, da sie annähernd geschätzt oder aus Fig. 1 Taf. VI ersehen werden können, dagegen aber die Anzahl der Wasseratome, in Verbindung mit welchen die einzelnen Salzatome aus der Lösung herauskrystallisiren.

Wenn in den beiden Figuren 2 und 3 die in ein und derselben horizontalen Columne befindlichen Gruppen mit einander verglichen werden, so mufs es sogleich auffallen, dafs dieselben, wenigstens in vielen Fällen, als nur wenig modificirt und hauptsächlich nur dadurch verschieden erscheinen, dafs etwaige wesentliche Punkte, wie etwa die Gränzpunkte verschiedener Krystallisationen oder die Durchschnittspunkte der Curven verschiedener Salze, in den einzelnen Gruppen nach beiden Richtungen des Coordinatensystems verschoben sind. Diese Verschiebungen sind in

- 1) Obgleich die Gränzpunkte verschiedener Krystallisationen ein und desselben Salzes eigentlich auch Kreuzungspunkte sind, sofern nämlich in Folge des Beharrungsvermögens der Körper die in einem solchen Punkte zusammentreffenden Curven auch über denselben hinaus verfolgt werden können, so wird es doch vortheilhaft seyn, diese verschiedene Bezeichnungsweise beizubehalten, um diese Punkte leicht von den Kreuzungspunkten der Curven verschiedener Salzatome zu unterscheiden.

manchen Fällen sehr gleichmäfsig und können in dieser Hinsicht hervorgehoben werden zunächst als wohl am deutlichsten hervortretend die drei Gruppen der zweiten horizontalen Columnne in Fig. 3 Taf. VI, wo — selbst zwei bestimmte Punkte, nämlich der Kreuzungspunkt der beiden Curven Na und  $Sr + 6$  und der Gränzpunkt der beiden Krystallisationen  $Sr + 6$  und  $Sr + 2^1$ ) sich ebensowohl von der Abscissenaxe als auch von der Ordinateuaxe entfernen, wenn das constante Atom Cl durch Br oder dieses durch J ersetzt wird. Dieselbe Erscheinung findet sich auch wieder in der ersten horizontalen Columnne der Fig. 2 Taf. VI, wo nämlich die Curve Na und die Curve K sich schneiden, ferner in der zweiten horizontalen Columnne dieser Figur und endlich auch noch in der dritten horizontalen Columnne der Fig. 3 Taf. VI, hier indess nur bei den Gruppen Cl und Br. Diese letztere aussergewöhnliche Erscheinung, verbunden mit dem so eigenthümlichen Verlaufe der Curve BaJ, welchem zufolge es nicht unwahrscheinlich ist, dafs für das Salzatom BaJ bei etwa  $26^\circ$  Cels. die Gränze der beiden Krystallisationen von 2 und 6 Wasseratomen liegt, diese beiden Umstände sind insofern besonders bemerkenswerth, als auch sie wieder für die schon früher (Bd. 111 S. 101, Anm.) geäußerte Ansicht sprechen, dafs nämlich zusammengehörige Curvensysteme nicht als neben einander liegende Abschnitte eines oft complicirten Systems, sondern vielmehr nur als Modificationen des ursprünglichen Systems zu betrachten sind. Indem nämlich in den beiden Salzatomen KCl und BaCl das gemeinschaftliche Atom Cl durch ein anderes derselben Reihe, wie etwa Br oder J, ersetzt wird, werden auch beide Curven K und Ba nach beiden Richtungen des Coordinatensystems hin verschoben, und können daher, je nachdem die Verschiebungen der einzelnen Curven annähernd gleich oder sehr verschieden sind, Kreuzungspunkte auftreten, wie in der Columnne Br, oder auch nicht, wie in der Columnne J,

1) Dafs das Chlorstrontium bei Temperaturen von  $60$  bis  $100^\circ$  C. mit 2 Atomen Krystallwasser krystallisirt, ist zwar mittelst Analyse noch nicht bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich (Bd. 103 S. 66, Anm.).

woselbst nämlich die Curve Ba, verglichen mit der Curve K, in der Richtung der Abscissenaxe ganz bedeutend, in der Richtung der Ordinatenaxe dagegen verhältnißmäßig nur wenig verschoben erscheint. Ein dem vorliegenden ganz ähnlicher Fall findet sich in der zweiten horizontalen Columne der Fig. 2 Taf. VI. Während hier nämlich die beiden Curven Ba + 2 und Sr + 6 in der Columne Br sich ganz deutlich schneiden, bleibt es jedenfalls zweifelhaft, ob dieselben Curven in der Columne Cl unterhalb 0° C. sich schneiden werden, und haben sich dieselben in der Columne J erst so wenig überlagert, daß die beiden Kreuzungspunkte noch ganz dicht beisammen liegen.

Um nun zu den Aenderungen überzugehen, welche die Modification der mittleren Volumscurven gesättigter Salzlösungen durch Aenderungen der Temperatur erleidet, so ist es selbstredend, daß auch hier wieder, um möglichst einfache Verhältnisse zu erhalten, von den Curven verschiedener Salztome diejenigen mit einander verglichen werden, welche ein und derselben Krystallisationsweise angehören. Da dies indess bisher nur in einigen wenigen Fällen möglich ist, so werden auch im Folgenden die engen Grenzen dieses Vergleichs, so weit dies auch weiter oben zulässig erschien, überschritten.

Die Größe der Modification, welche die mittleren Volumscurven gesättigter Salzlösungen erleiden, ist, soweit dieselbe aus den vorstehenden Angaben berechnet werden konnte, in den nächstfolgenden drei Tabellen für die nebenstehenden Temperaturgrade angegeben.

## I.

	$h = \text{Li} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	$h = \text{Na} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	$h = \text{K} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$
Temp.	$m = \text{LiBr}$	$m = \text{NaBr}$	$m = \text{KBr}$
0° C.	-0,082	+0,045	+0,059
19,5	111	37	56
40	141	32	56
60	134	61	57
80	+0,031	97	58
100	64	97	53

$$h = \text{Ca} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right) \quad h = \text{Sr} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right) \quad h = \text{Ba} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$$

Temp.	$m = \text{Ca Br}$	$m = \text{Sr Br}$	$m = \text{Ba Br}$
0° C.	-0,012	+0,030	-0,006
19,5	3	33	+0,021
40	49	35	28
60	54	44	24
80	9	44	22
100	+0,008	38	18

## II.

$$h = \left( \frac{\text{Li} + \text{K}}{2} \right) \text{Cl} \quad h = \left( \frac{\text{Li} + \text{K}}{2} \right) \text{Br} \quad h = \left( \frac{\text{Li} + \text{K}}{2} \right) \text{J}$$

Temp.	$m = \text{Na Cl}$	$m = \text{Na Br}$	$m = \text{Na J}$
0° C.	+0,075	+0,086	-0,012
19,5	110	106	19
40	133	114	40
60	150	123	86
80	177	149	+0,039
100	210	168	75

$$h = \left( \frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2} \right) \text{Cl} \quad h = \left( \frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2} \right) \text{Br} \quad h = \left( \frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2} \right) \text{J}$$

Temp.	$m = \text{Sr Cl}$	$m = \text{Sr Br}$	$m = \text{Sr J}$
0° C.	+0,013	+0,059	+0,028
19,5	33	63	44
40	81	107	46
60	76	137	84
80	86	116	73
100	97	70	6

## III.

$$h = \left( \frac{\text{K} + \text{Ba}}{2} \right) \text{Cl} \quad h = \left( \frac{\text{K} + \text{Ba}}{2} \right) \text{Br} \quad h = \left( \frac{\text{K} + \text{Ba}}{2} \right) \text{J}$$

Temp.	$m = \text{Cd Cl}$	$m = \text{Cd Br}$	$m = \text{Cd J}$
19°,5 C.	-0,177		+0,161
40	163		181
60	150		188
80	147		196
100	149		184

Die vorstehenden Zahlenwerthe sind in Fig. 4 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar derart, daß die Temperaturen durch Abscissen und die Gröfse der Modification durch Ordinaten ausgedrückt sind. Dasselbst sind durch continuirliche Linien nur solche Werthe miteinander verbunden, bei deren Berechnung die Curven der Fig. 1 nur so weit benutzt wurden, als sie continuirlich erscheinen. Wo solcher Werthe nur zwei nebeneinander liegen, sind dieselben blofs durch eine gerade Linie miteinander verbunden, ohne daß diese weiter über die Beobachtungspunkte hinaus verlängert ist; wo dagegen drei oder mehr solcher Werthe nebeneinander liegen, ist die sie verbindende Curve über die Beobachtungsgrenze hinaus soweit verlängert, als überhaupt die betreffenden Curven der Fig. 1 sämmtlich continuirlich sind. Die übrigen Beobachtungspunkte, zwischen welchen die betreffenden Curven der Fig. 1 theilweise oder sämmtlich nicht continuirlich erscheinen, sind blofs durch punktirte Linien miteinander verbunden. Da der Zweck dieser punktirten Linien hauptsächlich nur der ist, die verschiedenen ein und derselben Modification zugehörigen Curven miteinander zu verbinden, so sind dieselben meist gerade Linien und nur hin und wieder, wo sie entweder die Linie einer Beobachtungstemperatur schneiden oder wo sonst naheliegende Gründe dazu berechtigen, wurde hiervon eine Ausnahme gemacht.

Wie die Curven der Fig. 1 dadurch, daß die Grenzen ein und derselben Krystallisationsweise für die verschiedenen Salzatome bei verschiedenen Temperaturen liegen, weniger die einfacheren Verhältnisse ein und desselben Curvensystems, als vielmehr die verwickelteren Erscheinungen des Ineinandergreifens nebeneinander liegender und scheinbar nur wenig modificirter Systeme darstellen, so auch die Curven der Fig. 4. Auch diese Figur ist der leichtern Uebersicht wegen zergliedert und zwar in den drei Figuren 5, 6 und 7. Die daselbst bei einzelnen Curven angegebenen Zahlen sind den Figuren 2 und 3 entnommen und bezeich-

nen  
der  
V  
in  
Grup  
wied  
schie  
finde  
welc  
der  
Fig.  
wie  
schie  
mehr  
den  
punk  
ein  
und  
Li  
V  
ven  
reits  
solc  
solc  
han  
sich  
We  
mer  
1)  
C  
v  
M  
2)  
S  
d  
h  
P



nen also die Curvensysteme, welchen die bei Berechnung der Modification zu Grunde gelegten Curven angehören.

Wenn in den Figuren 5, 6 und 7 auch wieder die in ein und derselben horizontalen Columne befindlichen Gruppen miteinander verglichen werden, so sind auch hier wieder manche in den einzelnen Gruppen in kaum verschiedener Weise sich wiederholende Erscheinungen aufzufinden. Bald ist es der Verlauf einer einzelnen Curve, welcher in wenig veränderter Weise in einer oder beiden der nebenliegenden Gruppen wiedererscheint, wie etwa in Fig. 6 derjenige der Curve Cl oder der Curve J, oder wie in Fig. 5 derjenige der Curve Na, so wie noch verschiedener anderer; bald ist es das Verhalten zweier oder mehrerer Curven zu einander, welches in den nebenliegenden Gruppen sich wiederholt, wie z. B. der Kreuzungspunkt der Curven Na und Sr in Fig. 5<sup>1)</sup>, oder die Aufeinanderfolge und der so ähnliche Verlauf der Curven Na und K verbunden mit dem Kreuzungspunkte der Curven Li und K in Fig. 7<sup>2)</sup>.

Von den vier verschiedenen Punkten, welche die Curven der Modification zeigen können, sind außer den bereits erwähnten gleicher Modification in Fig. 4 auch noch solche der größten Modification (CdCl und CdJ) und solche des arithmetischen Mittels (CaBr und BaBr) vorhanden. Punkte der kleinsten Modification dagegen lassen sich einstweilen noch nicht mit Bestimmtheit auffinden. Welche Gröfse die einzelnen Modificationen bei diesen merkwürdigen Punkten erreichen, ist wohl überflüssig hier

1) Einen anderen ebenfalls bemerkenswerthen Fall bieten auch die Curven Cl und J der Fig. 6 Taf. VI, sofern nämlich der Kreuzungspunkt ClJ, welcher in der Columne Sr bei etwa 73° C. liegt, auch in der Columne Na auftreten kann und zwar unterhalb 0° C.

2) Auch die zweite horizontale Columne der Fig. 7 Taf. VI bietet einen ähnlichen Fall, sofern nämlich die Curven K und Ba unter 0° C. in derselben Weise sich schneiden können, wie die Curven Na und Sr bei etwa 32° C.

angeführt zu werden, da dies aus Fig. 4 hinreichend ersichtlich ist und gilt dasselbe auch von den Punkten gleichen Volums der Fig. 1.

Die zweite Gruppe von Salzatomen, welche demnächst behandelt wird, bilden die salpetersauren Salze. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salzatome sind nicht derart, daß die folgende Untersuchung in demselben Umfange durchgeführt werden kann, wie die vorangehende.

Zunächst handelt es sich auch hier wieder um den Verlauf der Volumscurven bei constanter Temperatur und wachsendem Concentrationsgrade. Ob die Volumscurve  $\text{LiO}$ ,  $\text{NO}_3$ , welche den obigen Erfahrungen zufolge ihren Inflexionspunkt bei dem relativ niedrigsten Concentrationsgrade haben würde, diesen Punkt bei einem der bisher beobachteten Concentrationsgrade hat, das läßt sich aus den bisherigen Beobachtungen mit Bestimmtheit noch nicht nachweisen. Aus den beiden früher (Bd. 114, S. 45) für die Concentrationsgrade von 38,6 und 80,1 Atomen  $\text{LiO}$ ,  $\text{NO}_3$  beobachteten Werthen des Volums berechnet sich, wenn die Curve eine gerade Linie wäre, für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 61,1 Atomen das Volum 118,51, welches also zwar um 0,01 kleiner ist als das beobachtete Volum 118,52, allein ein so unbedeutender Unterschied gewinnt erst dadurch einigen Werth, daß er, wie weiter oben, im Zusammenhange mit andern entschiedener ausgesprochenen Thatsachen beobachtet wird. Wenn es demnach noch zweifelhaft bleibt, ob der Inflexionspunkt der Curve  $\text{LiO}$ ,  $\text{NO}_3$  innerhalb der Löslichkeitsgränzen liegt, so ist dies jedenfalls bei den Curven  $\text{NaO}$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{KO}$ ,  $\text{NO}_3$  entschieden nicht der Fall. Ob dieser Punkt vielleicht bei einer andern als der bisherigen Versuchstemperatur von  $19^{\circ},5$  C. innerhalb der Löslichkeitsgränzen erscheint, darüber können die Zahlen der nächstfolgenden Tabelle einigen Aufschluß ertheilen, einer Tabelle, welche hinsichtlich ihrer Einrichtung der frühern (S. 402) vollständig entspricht.

Tem  
0°  
19,5  
40  
60  
80  
100

Tem  
0°  
19,5  
40  
60  
80  
100

I  
Inle  
von  
liege  
gleich  
selbe  
achte  
betre  
in d  
derje  
Zu O  
grad  
achtu  
veröl  
also,  
J ge  
ser v  
V  
gesät  
die i

LiO, NO<sub>3</sub>

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	542	578	602	612	
19,5	586	604	618	624	628
40	608	618	628	630	634
60	616	624	630	632	636
80	612	622	628	632	634
100	600	614	624	626	630

NaO, NO<sub>3</sub>

Temp.	1	2	3	4	5
0° C.	552	638	688	706	
19,5	612	666	702	716	728
40	648	684	712	722	
60	668	692	718	724	
80	674	696	718	724	
100	672	694	716	718	

Den Zahlen der vorstehenden Tabelle zufolge kann der Inflexionspunkt der Curve NaO, NO<sub>3</sub> bei Temperaturen von etwa 100° C. schon innerhalb der Löslichkeitsgränzen liegen. Derselbe liegt also, mit dem der Curve NaJ verglichen, jedenfalls bei höhern Concentrationsgraden. Dasselbe Verhältniß der Lage dieses Punktes wird auch beobachtet bei den Curven LiJ und LiO, NO<sub>3</sub>, wie dies die betreffenden Tabellen deutlich ausweisen. Auch der dritte in der Gruppe der Jodüre aufgefunden Inflexionspunkt, derjenige der Curve ZnJ nämlich, scheint bei der Curve ZnO, NO<sub>3</sub> ebenfalls wieder bei höhern Concentrationsgraden zu liegen, wenigstens sprechen dafür einzelne Beobachtungen, welche später im Zusammenhange mit andern veröffentlicht werden. Die Gruppe O, NO<sub>3</sub> verhält sich also, soweit dieselbe bisher beobachtet wurde, zur Gruppe J gerade so wie weiter oben die Gruppe Br sich zu dieser verhielt.

Wenn nun in der frühern Weise die Volumina der gesättigten Salzlösungen berechnet werden, so ergeben sich die in nächstfolgender Tabelle angeführten relativen Werthe.

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	Li O, NO <sub>3</sub>	Na O, NO <sub>3</sub>	KO, NO <sub>3</sub>
0° C.	120,0	130,3	
19,5	133,7	135,9	112,9
40	178,7	142,3	127,6
60	187,9	150,0	141,1
80	195,6	158,5	162,9
100	204,4	171,1	207,8

Die vorstehenden Zahlen sind gleichfalls in Fig. 1 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar der grösseren Deutlichkeit wegen vermittelt durchbrochener Linien. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß zunächst die Curven Li O, NO<sub>3</sub> und Na O, NO<sub>3</sub> sich in derselben Weise schneiden wie die Curven Li J und Na J, daß ferner die Curven Na O, NO<sub>3</sub> und KO, NO<sub>3</sub> sich auch wieder in derselben Weise schneiden, wie die Curven Na J und K J sich schneiden werden, wenn, den Curven Na Br und K Br oder den Curven Na Cl und K Cl analog, deren Kreuzungspunkt bei einer Temperatur von mehr als 100° C. wirklich zu Stande kommt und daß endlich die beiden Kreuzungspunkte Li Na und Na K in den beiden Gruppen O, NO<sub>3</sub> und J auch wieder bei Temperaturen liegen, die in gleicher Weise aufeinander folgen, mögen nun die beiden Kreuzungspunkte ein und derselben Gruppe oder die entsprechenden Kreuzungspunkte beider Gruppen miteinander verglichen werden. Es ist daher auch erklärlich, daß der dritte Kreuzungspunkt Li K in der Gruppe O, NO<sub>3</sub> bereits bei etwa 100° C. liegt, wogegen er in der Gruppe J erst bei einer höheren Temperatur erscheinen kann.

Die so ähnlichen Erscheinungen, welche die beiden Curvensysteme O, NO<sub>3</sub> und J darbieten, lassen vermuthen, daß die entsprechenden Curven beider Systeme mitunter auch wohl ein und derselben Krystallisationsweise angehören. Die beiden Curven K und Na des Systems O, NO<sub>3</sub>,

entsprechen bekanntlich der Krystallisationsweise 0, deren untere Gränze in beiden Fällen unterhalb  $0^{\circ}$  C. liegt. Die Curve Li desselben Systems hat bei etwa  $40^{\circ}$  C. eine Gränze zweier Krystallisationsweisen und ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese die untere Gränze der Krystallisationsweise 0 ist (Pogg. Ann. Bd. 92, S. 520). Auch die Curve K des Systems J ist wieder diejenige der Krystallisationsweise 0, deren untere Gränze auch wieder unter  $0^{\circ}$  C. liegt, wohingegen die Curve Na dieselbe Gränze bei etwa  $73^{\circ}$  C. und die Curve Li bei einer noch höhern Temperatur, vielleicht bei  $80^{\circ}$  C. hat <sup>1)</sup>. Wenn die beiden vorstehenden Annahmen sich als richtig erweisen und wenn ferner, wie in der Gruppe J, so auch in der Gruppe O,  $\text{NO}_3$ , die der Krystallisationsweise 0 unmittelbar folgende die Krystallisationsweise 4 ist <sup>2)</sup>, so sind die in beiden Gruppen O,  $\text{NO}_3$  und J in gleicher Weise aufeinander folgenden Kreuzungspunkte auch gleichnamig und zwar

$$\text{LiNa} = 40 \quad \text{NaK} = 00 \quad \text{LiK} = 00$$

und die drei Kreuzungspunkte LiLi, NaNa und KK sämtlich = 00.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle berechnet sich die Modification der mittlern Volumcurve wie folgt:

1) Daß die Curve LiJ, wie aus den vorliegenden Zahlen ersichtlich ist, schon bei etwa  $80^{\circ}$  C. einen Gränzpunkt hat, welcher dem in der Curve NaJ bei etwa  $73^{\circ}$  C. liegenden zu entsprechen scheint, deutet auch wieder auf ein dem Atome LiJ eigenthümliches Beharrungsvermögen, welchem zufolge die Curve LiJ + 0 noch über den Punkt hinaus verfolgt werden kann, in welchem sie unter normalen Verhältnissen die nächstfolgende Curve LiJ + 4 schneiden würde. Um diesen Punkt zu finden, wird es also nöthig seyn, die Curve LiJ + 4 zu verfolgen und zwar von niedern zu höhern Temperaturen fortschreitend, bis sie die Curve LiJ + 0 schneidet. In dieser Weise wird der zwischen  $60$  und  $80^{\circ}$  C. so ganz abnorme Verlauf der Curve LiJ beseitigt.

2) Es mag dieß, so lange überhaupt nichts davon bekannt ist, der Einfachheit wegen vorläufig angenommen werden, wenngleich auch der Umstand, daß bei den alkalischen Erden die in beiden Gruppen auf einander folgenden Krystallisationsweisen verschiedene Zahlenreihen darstellen, nicht gerade dafür spricht.

## II.

$$h = \left( \frac{Li + K}{2} \right) O, NO_3 \text{ und } m = \frac{Na}{2} O, NO,$$

$$19^{\circ},5 \text{ C.} = -0,102$$

$$40 \quad +0,071$$

$$60 \quad 88$$

$$80 \quad 116$$

$$100 \quad 170$$

Die vorstehenden Zahlen sind, soweit sie wenigstens die Deutlichkeit der Fig. 4 Taf. VI nicht benachtheiligen, daselbst graphisch dargestellt und zwar durch eine der beiden durch stärkern Druck sich auszeichnenden Curven, deren Verlauf unstreitig dem der Curve NaCl ähnlich ist.

Die dritte Gruppe von Salzatomen, welche demnächst behandelt wird, bilden die schwefelsauren Salze. Die in nächstfolgender Tabelle zusammengestellten Differenzen sind den frühern entsprechend bezeichnet, so dass also 0,5 einen Zuwachs von nur 10 Salzatomen bedeutet.

LiO, SO<sub>3</sub>

Temp.	0,5	1	2
0° C.	72	110	162
19,5	90	118	162
40	94	120	168
60	90	116	156
80	82	110	148
100	70	100	142

NaO, SO<sub>3</sub>

Temp.	0,5	1
19,5 C.	100	134
40	114	142
60	116	144
80	114	142
100	106	136

KO, SO<sub>3</sub>

Temp.	0,5	1
19,5 C.	202	234
40	212	242
60	214	240
80	210	236
100	198	230

Die Volumina der gesättigten Salzlösungen berechnen sich nun weiter wie folgt:

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	Li O, SO <sub>3</sub>	Na O, SO <sub>3</sub>	KO, SO <sub>3</sub>
0° C.	107,9		
19,5	108,1	103,0	102,8
40	107,7	110,2	104,0
60	107,2	109,7	104,9
80	106,5	109,1	105,8
100	105,8	108,2	106,5

Die vorstehenden Werthe sind gleichfalls in Fig. 1 mittelst durchbrochener Linien dargestellt. Hier findet sich zum ersten Male der Fall, daß Volumscurven gesättigter Salzlösungen mit steigender Temperatur der Abscissenaxe zulaufen. Daß übrigens auch in dieser Gruppe die beiden Curven Na und K in einem ganz ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie in den beiden vorangehenden Gruppen, muß sogleich auffallen, denn es ist auch hier wieder die Curve Na, welche in Folge der bei etwa 40° C. liegenden Gränze der Krystallisationsweisen 0 und 10 die Curve K in zwei Punkten schneidet, deren einer bei etwa 18° C. liegt und deren anderer bei einer Temperatur von wenig mehr als 100° C. liegen wird. Daß weiter noch auch die Curven Li und Na nur die in den vorangehenden Gruppen beobachteten Verhältnisse reproduciren, kann auch nicht entgehen, denn der Kreuzungspunkt LiNa, welcher in der Gruppe O, SO<sub>3</sub> bei etwa 34° C. liegt, findet sich in der Gruppe J bei etwa 2° C. und die beiden sich schneidenden Curven Li und Na entsprechen in beiden Gruppen beide derjenigen Krystallisationsweise, welche der Krystallisationsweise 0 unmittelbar folgt. Das gegenseitige Verhältniß der beiden Curven Li und K endlich ist hauptsächlich nur dadurch verschieden, daß beide in der Gruppe J sich bloß bis zur Berührung einander nähern, während sie in der Gruppe O, SO<sub>3</sub> sich wirklich überlagern. Der we-

sentlichste Unterschied der beiden Curvensysteme J und O,  $\text{SO}_3$ , ist also auch hier wieder verursacht durch die vorherrschende Verschiebung, welche die Curve K in der Richtung der Ordinatenaxe erleidet, wenn das Atom J durch den Atomencomplex O,  $\text{SO}_3$ , ersetzt wird.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle berechnet sich die Modification der mittleren Volumcurve, wie folgt:

$$\text{II.} \\ \lambda = \left( \frac{\text{Li} + \text{K}}{2} \right) \text{O, SO}_3 \text{ und } m = \text{NaO, SO}_3.$$

$$19^{\circ},5 \text{ C.} = + 0,023$$

$$40 \quad - 0,041$$

$$60 \quad 34$$

$$80 \quad 28$$

$$100 \quad 19$$

Die vorstehenden Zahlen sind auch wieder, soweit sie die Deutlichkeit der Fig. 4 nicht benachtheiligen, daselbst graphisch dargestellt und zwar durch die zweite der beiden durch stärkern Druck sich auszeichnenden Curven, eine Curve, deren Verlauf mit demjenigen der Curve NaBr wohl einige Aehnlichkeit hat.

Es folgt nunmehr ein Versuch, in kurzen und möglichst allgemeinen Umrissen die vorliegenden Beobachtungen zusammenzufassen und darauf gestützt einzelne von den Erscheinungen, welche die Auflösung und Krystallisation der Salze begleiten, zu verfolgen.

Wenn ein Salz, mag es Krystallwasser enthalten oder nicht, in Wasser aufgelöst wird, so werden die lösenden Wasseratome durch das Dazwischentreten der Salzatome von einander entfernt, jedoch nur bis zu bestimmten Grenzen, welche je nach dem Salze und der Temperatur zwar sehr verschieden sind, deren inniger Zusammenhang indess um so deutlicher hervortritt, je mehr das Beobachtungsintervall erweitert wird. Dafs die lösenden Wasseratome durch das Dazwischentreten der Salzatome auch einander genähert werden können, ist, wenn auch im Vorliegenden



noch nicht beobachtet, so doch wenigstens sehr wahrscheinlich. Durch ein unbegrenztes Temperaturintervall hindurch vermag also ein Salz die gegenseitige Entfernung der auflösenden Wasseratome von einem Minimum bis zu einem Maximum zu ändern und nur die Gröfse und Lage dieser äußersten Gränzen sind für jedes Salz verschieden. Wenn nun in Folge von Temperaturveränderungen ein Theil der aufgelösten Salzatome aus der Lösung heraustreten mufs, so wird es jedenfalls derjenige Theil seyn, welcher von den Wasseratomen am weitesten entfernt ist und also von ihnen am wenigsten zurückgehalten wird. Dieser Theil der aufgelösten Salzatome kann in der Nähe des Maximums von den lösenden Wasseratomen soweit entfernt seyn, dafs er auf letztere keine anziehende Wirkung mehr ausübt und sich also wasserfrei ausscheidet, während die auflösenden Wasseratome gleichzeitig sich nähern. Der regelmäfsige Verlauf dieses Prozesses wird indess unterbrochen, sobald die lösenden Wasseratome sich soweit genähert haben, dafs einzelne derselben von den austretenden Salzatomen mit fortgerissen werden und die übrig bleibenden Wasseratome sich nicht blofs nähern, sondern zugleich auch neu gruppieren.

### III. Beiträge zur chemischen Analyse durch

#### *Spectralbeobachtungen;*

von Dr. R. Theod. Simmler.

(Schluss von S. 266.)

#### 7) Mangan.

Dafs das Mangan zu den Körpern gehöre, welche unter gewissen Bedingungen der Flamme eine grüne Färbung ertheilen, war mir, und wahrscheinlich auch andern Chemikern bisher unbekannt. Ich registrirte daher zunächst das

*Factum, daß die Verbindungen des Mangans mit Chlor, sowie auch die mit Brom und Iod, diese aber im geringern Maasse, der Flamme eine grüne Färbung ertheilen von der Nüance der Barytflamme; man kann sie als fahlgrün oder apfelgrün bezeichnen.*

Bringt man einen Tropfen von Chlormanganlösung an den Flammenrand, so entsteht ein gelbrothes Funkensprühen; um die Probe herum bemerkt man einen blauen Meniscus, während zugleich die fahlgrüne Färbung sich ausbildet; im Momente, wo die letzte Spur Flüssigkeit verdampft, ist letztere am ausgesprochensten und erlischt dann nach wenig Sekunden. Das Funkensprühen, welches übrigens allen Gliedern dieser Metallgruppe eigen ist, rührt natürlich von mechanisch fortgerissenen Theilen der eingetrockneten Verbindung, die sich beim Aufsteigen in der Flamme in Oxyd umwandeln.

Diese Eigenschaft des Mangans, die Flamme grün zu färben, beschränkt sich, für die gegebene Temperatur wenigstens, lediglich auf die Chlor-, Brom- und Iodverbindungen; alle andern Manganpräparate, die mir zu Gebote standen, z. B. die verschiedenen Oxyde, Manganvitriol, salpetersaures Manganoxydul, essigsäures Manganoxydul, Chameleonlösung etc. geben ein negatives Resultat. Aus diesem Grunde ist mir denn auch bei meiner ersten Prüfung der Metalle der Eisengruppe entgangen, daß dem Mangan ein mit Linien durchsetztes Spectrum zukommt, weil ich damals gerade nur das schwefelsaure Salz zur Hand hatte. Die Flamme von Weingeist, in dem  $MnCl$  aufgelöst sich befindet, zeigt nur sehr schwach eine grüne Besäumung, dagegen ein fortwährendes Aufsprühen gelbrother Funken.

Zur Entdeckung des dem Manganchlorür eigenthümlichen Spectrums bin ich mehr durch einen Zufall gekommen. Als ich nämlich Psilomelan und Wad, Educte des Bündnerschiefers, untersuchte, beobachtete ich ebenfalls die grüne Färbung der Flamme, die ich einem Barytgehalt zuschrieb. Im Spectrum sah ich vier breite grüne Linien, welche ich für diejenigen der Borsäure ansah; allein die bekannten

chemischen Proben auf Baryt und Borsäure fielen total negativ aus und die Vergleichung der Spectren durch Superposition lehrte mich alsbald, daß hier ein wesentlich neues Spectrum vorliege, vielleicht einem noch unbekannten Elemente zukommend. Um nicht zu voreilig in meinen Schlüssen zu seyn, untersuchte ich daher Manganerze von andern Fundstellen: Dichten Braunstein aus Nassau, Pyrolusit, Hausmannit, endlich meine reinsten Manganpräparate, immer unter Zusatz von Salzsäure. Da stets die apfelgrüne Flamme und ein und dasselbe Spectrum sich zeigte, so konnte dasselbe nicht wohl etwas anderem als dem Mangan angehörig seyn.

Um das Manganspectrum in seiner Reinheit zu studiren, schritt ich zunächst zur Darstellung eines möglichst reinen Manganchlorürs; dasselbe mußte namentlich frei seyn von Elementen, die rothe und grüne Spectrallinien erzeugen, also beispielsweise von Calcium, Baryum, Strontium, Kalium.

*Essigsäures Manganoxydul*, welches auf einem Platindraht geglüht, sodann mit Salzsäure befeuchtet wurde, zeigte nach dem Abblitzen des Manganspectrums noch andauernd ein schwaches aber reines Calciumspectrum. Im Moment, wo die letzte Spur Feuchtigkeit verdampfte, leuchtete auch das Orange von Calcium hell auf, um alsbald zu einem ganz matten Streifen abzuklingen; bei  $\text{Ca}\beta$  war eine ähnliche Wandlung wahrzunehmen, nur war sie theilweis maskirt durch die Anwesenheit einer grünen Manganlinie.

Durch die Auflösung des essigsäuren Manganoxyduls wurde nunmehr ein Strom von HS einige Stunden lang hindurch geleitet; es schied sich eine Partie Schwefelmangan ab, die nur einen geringen Theil der ganzen Menge ausmachte. Nach dem Auswaschen durch Decantation wurde in HCl gelöst. Die Lösung färbte die Flamme apfelgrün, gab ein glänzendes Spectrum mit vier breiten grünen und einer violetten Linie; nach einiger Zeit war auch noch ein Schimmer eines Calciumspectrums wahrzunehmen.

Die Erscheinung des Manganspectrum, soweit mein Apparat sie zu beobachten gestattete, war nun folgende:

Anfangs helles Aufleuchten eines continuirlichen Spectrums in allen Farben, welches aber ein hinter ihm liegendes discontinuirliches zu verdecken schien. Dieses zeigte sich auch alsobald, indem man vier einander sehr nahe stehende grüne Linien erkannte und weit nach links, leicht zu übersehen, wenn das Auge nicht besonders darauf gerichtet ist, eine hell violette. Rechts von der Natriumlinie zeigte sich auch, plötzlich aufleuchtend, die orangenrothe  $\text{Ca}\alpha$ ; dafs mit ihr die grüne  $\text{Ca}\beta$  gleichzeitig anwesend war, machte sich durch eine eigenthümliche Beweglichkeit der ersten grünen Linie bemerklich; man glaubte sie in einem gewissen Momente doppelt zu sehen, was aber nur daher rührte, dafs die Calciumlinien einen Augenblick später aufblitzten als die Manganlinien und schliesslich nicht ganz verlöschten wie diese.

Ich bin eine Zeit lang zweifelhaft gewesen, ob ich die orangerothe Linie nicht auch dem Mangan zuschreiben sollte; allein das gleichzeitige Auftreten von  $\text{Ca}\beta$  und die totale Coincidenz mit  $\text{Ca}\alpha$  liefsen nichts anderes schliessen, als dafs sie wirklich der Gegenwart einer Spur Chlorcalcium zu verdanken sey und jedesmal frisch aufblitze, wenn die Probe auf's Neue mit Salzsäure befeuchtet wird. Hierin wurde ich bestärkt durch die Anwesenheit der matten seitlichen Linie in Roth und einer blassen in Gelb zwischen  $\text{Na}\alpha$  und  $\text{Ca}\alpha$ , welche ebenfalls noch dem Calcium angehören.

Was nun die Stellung der Linien anbetrifft, so war es nicht ganz leicht hierüber ins Reine zu kommen. Die Erscheinung des Spectrums ist selbst nur so momentan, dafs es zahlloser Versuche bedürfte, um einzelne nahe Coincidenzen zu constatiren. Der allgemeine Anblick ist charakteristisch und wohl unterschieden von früheren Spectren. Wir haben hier vier dicht zusammengedrückte verhältnissmäfsig sehr breite grüne Linien und erst in einem weiten Abstände im äufsersten Violett noch eine isolirte schmalere aber hell leuchtende Linie.

Die Anwesenheit dieser violetten Linie kann hier spe-

culatives Interesse erwecken, insofern als das Manganoxydul den Glasflüssen bekanntlich ebenfalls eine violette Farbe ertheilt.

Ich habe mich lange bemüht eine etwas andauernde grüne Manganflamme zu erzeugen, indess mit wenig Erfolg; endlich fand ich, daß sie am dauerndsten noch erhalten wird, wenn man die Perle gleich unter die Spitze des blauen Kegels, also in die Reductionsflamme schiebt. Das Manganchlortür kann dann als solches verdampfen und wird verhindert sich so rasch in Oxyd umzuwandeln, das eben keine Färbung der Flamme und somit auch keine Spectralreaction veranlaßt.

Die erste gelbgrüne Linie fiel mit No. 1 im Flammenkegelspectrum zusammen. Die zweite, gelbgrün, habe ich nicht ganz auf  $\text{Ba}$ , etwa zwischen  $\text{Cu}_3$  und  $\text{Cu}_4$  gesehen.  $\text{Mn}_3$ , lichtgrün, lagerte sich zwischen  $\text{Cu}_8$  und  $\text{Cu}_9$ ;  $\text{Mn}_4$  etwas außerhalb von No. 2 des Flammenkegels nach Blau hin zwischen  $\text{Cu}_9$  und  $\text{Cu}_{10}$ . Die schwarzen Zwischenräume waren sämmtlich schmaler als die hellen Linien, aber ziemlich unter sich gleich breit. Etwas breiter war die erste, wie denn auch die erste Linie mir etwas schmaler vorkam als die übrigen.

Die violette Linie  $\text{Mn}_5$  ist mir immer mit der violetten Kaliumlinie coïncidirend erschienen; ich gestehe zwar, an dieser Gränze war mit meinem Apparate das genauere Fixiren unmöglich. Daß übrigens diese  $\text{Mn}_5$  nicht etwa  $\text{K}\alpha\beta$  selbst gewesen sey, davon habe ich mich des Bestimmtesten überzeugt. Die violette Linie  $\text{Mn}_5$  konnte im schönsten Glanze erscheinen, als ob eine Salpeterperle sich in der Flamme befunden hätte, aber nie sah ich eine gleichzeitige Rothe an der Stelle von  $\text{K}\alpha\alpha$ .

Was die Dauer und den Glanz der Manganlinien betrifft, so wetteifern No. 1, 2 und 5 miteinander; viel schwächer und bald abklingend sind 3 und 4.

Um die Empfindlichkeit der spectralen Manganreaction zu prüfen, habe ich folgende Versuche angestellt:

Von reinem, bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknetem Chlormangan,

$\text{MnCl} + \text{HO}$  wurden 562,3 Milligrm. abgewogen und diese in 10 Ccm. Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurde je ein Tropfen auf ein Platinöhr genommen (300 solcher Tropfen gingen auf 1 Ccm.) und im Spectralapparat untersucht. Die Flamme wurde noch merklich grün gefärbt und die Linien 1 und 2 erschienen sehr deutlich. Nun wurde successive verdünnt, schliesslich bis zu 20 Ccm. Bei dieser Verdünnung erschien auch noch eine grün besäumte Flamme und auf dem Drahte blieb noch ein kleiner Rest von Manganoxyd, der aber schon nach viermaligem Betupfen mit Salzsäure die Flamme nicht mehr zu färben vermochte und daher auch keine Spectralreaction mehr gab.

Da nun 562,3 Milligrm.  $\text{MnCl} + \text{HO}$ , 212 Milligrm. Mangan entsprechen, so ist die Empfindlichkeit der Spectralreaction auf Mangan ausgedrückt durch

$$\frac{212,3}{20 \cdot 300 \cdot 3} = 0,012 \text{ Mgrm.} = \frac{1}{83} \text{ Mgrm.}$$

Diese Empfindlichkeit steht weit unter derjenigen der bekannten Probe von Walter Crum und der Berzelius'schen Löthrohrreaction mit Soda. Nach Gibbs soll die Crum'sche  $\tau\tau\tau\tau\tau$  betragen, d. h. wenn ich diese Angabe recht verstehe, es soll noch eine röthliche Färbung eintreten in einer Lösung, die auf 100000 Gewichtstheile nur 1 Gewichtstheil enthält.

Um meinerseits auch eine annähernde Prüfung zu machen, habe ich 560 Mgrm. obigen Chlormangans in 1000 Ccm. Wasser gelöst. Von dieser Lösung 1 Ccm. abpipetirt und auf 100 Ccm. verdünnt. Von dieser Lösung gaben 10 Ccm. eben noch erkennbar die Crum'sche Reaction.

Hier waren also 0,212 Mgrm. in 100 Ccm. oder 100000 Mgrm. Wasser gelöst, die Verdünnung war somit nahezu eine 500000 fache. Die röthliche Färbung wäre offenbar noch bei Verwendung von 1 Ccm. und verticaler Betrachtung in einer sehr engen Röhre zu erkennen gewesen. Es ist somit diese Empfindlichkeit in der andern Ausdrucksweise  $= 0,00212$  oder  $= \frac{1}{47000}$  Mgrm.

Als ich von der letzteren Lösung drei Tropfen sorg-

fällig in einem Platinöhr verdampfte und sodann eine kleine Sodaperle anschnolz, wurde diese noch erkennbar grünlich gefärbt; dieß beweist eine Empfindlichkeit der Berzelius'schen Probe von

$$\frac{0,212}{10000} = \frac{1}{5000} \text{ Mgrm.}$$

Die Löthrohrprobe mit Phosphorsalz übersteigt die Empfindlichkeit von  $\frac{1}{100}$  Mgrm. nicht.

Schon im Jahre 1852 hat Stokes die Mittheilung gemacht, daß die dunkeln Streifen, welche im Sonnenspectrum auftreten, wenn man das Licht erst durch Lösungen von Mangansäure oder Uran gehen läßt, einen sicheren Schluß auf die Gegenwart dieser Körper erlauben und zugleich das empfindlichste Erkennungsmittel für dieselben darbieten.

Um diese Angabe zu prüfen, betrachtete ich eine Uebermangansäurelösung von 0,071 Mgrm. Mangangehalt mit dem von Wild verbesserten Mousson'schen *Spectroskop*, in welchem behufs vermehrter Farbenzerstreuung ein zweites Flintprisma angebracht ist, und in der That gewahrte ich in der grünen Spectrumpartie 4 bis 5 ziemlich breite schwarze Streifen (eigentlich eine Zusammensetzung mehrerer feiner Linien) und eine Verkürzung des violetten Theils. Wie ich mit Ueberraschung wahrnahm, hatte ich nichts anderes vor mir als die vollständige *Inversion* des von mir abgebildeten und beschriebenen Manganspectrums. Der fünfte dunkle Streifen, bereits im Blaugrün, war schmaler und weniger scharf als diese übrigen; ich habe ihn im Spectrum der Manganchlorürflamme übersehen, weil es unendlich schwierig war, die so sehr vergängliche Erscheinung in allen ihren Theilen zu fixiren. Wenn man die Uebermangansäurelösung sehr concentrirt nimmt, so erscheint im Sonnenspectrum alles Grüne und Gelbe total ausgelöscht. Ganz dasselbe Absorptionsspectrum habe ich gesehen bei Vorsetzung dunkel gefärbter violetter Mangangläser.

Endlich ist, als einer Sache von ganz besonderem Interesse, darauf hinzuweisen, daß das Spectrum der grünen



Manganflamme vollkommen identisch ist mit dem ebenfalls von Stokes untersuchten Spectrum des gelbgrünen Lichtes, das von den Flächen eines Krystalles von übermangansaurem Kali reflectirt wird<sup>1)</sup>).

Was ich nun früher von der Gruppe der Eisenmetalle aus gesagt habe, das muß ich für das *Mangan* soweit zurücknehmen. Von den übrigen Metallen hatte ich schon damals Chlorete, Nitrate usw. geprüft; aber ohne etwas Bemerkenswerthes gesehen zu haben. Dessenungeachtet habe ich es mit meinem chemischen Gewissen unvereinbar gefunden, die *Chlorete* der Metalle: *Magnesium, Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium*, nicht noch einer neuen sorgfältigen Controle zu unterwerfen. Es wäre zu weitläufig diesmal jeden einzelnen Versuch genauer zu beschreiben. Im Allgemeinen ertheilte keine der Verbindungen der Flamme eine ausgesprochene anhaltende Färbung, als diejenige von anhängendem Chlornatrium. Gewöhnlich zeigte sich bei allen ein gelbrothes Funkensprühen von weggerissenen Theilen der hinterlassenen Oxyde. Bei den meisten verdampfte die Salzsäure mit einem blauen Schein um die Probe herum, der bisweilen zu einem fahlgrünen Saum sich emporhob. Während des Verdampfens leuchtete das continuirliche Spectrum hell auf, namentlich im Grünen, so bei *Nickel, Kobalt* und *Kadmium*; dieses Grün, das sich meistens etwas von der gelben Natriumlinie abhob, zeigte sich dann gleichfalls braunbesäumt.

Ich habe den diagnostischen Werth dieses braunen Saumes beim Kupfer etwas zu hoch angeschlagen, er scheint vielmehr rein optischer Natur zu seyn. Wenn eine der obigen Verbindungen ein mit Linien durchsetztes Spectrum sehen läßt, so möchte es das *Chlorkobalt* seyn. Hier kam es mir vor, als hinge ein farbiger Schleier vor einem mit breiten Striemen in Grün und Blau versehenen Spectrum.

Zum Schlosse sey noch bemerkt, daß ich Verbindungen fast aller übrigen Metalle cursorisch geprüft habe, auch die-

1) Stokes: Ueber metallische Reflexion an nicht metallischen Körpern. Diese Ann. Bd. 91 S. 300.



jenigen des Ammoniums ohne wesentliche Entdeckungen zu machen. Wie immer hält man sich zunächst an Dasjenige, was auf den ersten Blick Etwas zu werden verspricht.

Fassen wir nun dasjenige zusammen, was man bis jetzt über die Spectren gefärbter Flammen weiß, so ergibt sich *hinsichtlich der praktischen Verwendung* Folgendes:

1) Soll ein Element oder dessen Verbindung eine Färbung der Flamme und somit ein Spectrum erzeugen, so müssen sie bei der gegebenen Temperatur flüchtig seyn. Bei der praktischen Verwendung sind daher namentlich die schweren Metalle in die relativ leichtflüchtigen Verbindungen überzuführen.

2) Die discontinuirlichen Spectren gefärbter Flammen kommen auch einigen nicht metallischen Elementen und ihren Verbindungen zu. (Kohlenwasserstoff, Borsäure.)

3) Manche Metalloide, die man in physikalischer Hinsicht entschieden zu den Metallen zählen könnte (Arsen<sup>1)</sup>, Antimon<sup>1)</sup>, Tellur) veranlassen keine ausgeprägten hellen Linien im Flammenspectrum.

4) Nur die Metalle, welche in der elektro-chemischen Spannungsreihe am positiven Ende stehen, also die Potasolde, scheinen die einfachsten, bloß aus einer bis zwei hellen Linien bestehenden Spectren zu erzeugen, und je mehr man sich der Mitte nähert, um so mehr scheint die Zahl der hellen Linien sich zu häufen. Die Metalle nach dem negativen Ende der Reihe hin geben dagegen in ihrer Mehrheit nur continuirliche Spectren, wenn sie überhaupt eine Farbenveränderung der Flamme hervorrufen.

5) Nicht jede gefärbte Flamme bedingt ein interruptes Spectrum. (Phosphorsäure, tellurige Säure, Molybdänsäure.)

1) In dem Spectrum der fahlen Flammen von Arsen- und Antimonwasserstoff konnte ich keine eigenthümlichen Linien entdecken. Interessant wäre es auch die grünliche Flamme von Siliciumwasserstoff in dieser Hinsicht zu untersuchen.

6) Es beschränkt sich somit die praktische Anwendbarkeit der Spectralbeobachtungen für die qualitativ-chemische Analyse auf eine gewisse und zwar die kleinere Zahl der Elemente und ihrer Verbindungen <sup>1)</sup>.

### III. Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturprodukte.

Bunsen hat mit Recht auf den außerordentlichen Vorzug der spectralanalytischen Methoden vor den bisher üblichen hingewiesen, wenn es sich darum handelt, die allgemeine Verbreitung eines Metalls der Potassoid- oder Calcoidgruppe in irgend einer Familie von Naturprodukten nachzuweisen. Für den Geologen sowohl wie für den Mineralogen hat diese Untersuchungsweise einen unschätzbaren Werth; das Zusammenschaaren einzelner Mineralien in Schnüren, Gängen, Nestern wird ihm leicht erklärlich, wenn er findet, daß die Gebirgsmasse selber die Keime jener Mineralbildungen an jedem ihrer Punkte in sich trägt. Dem Chemiker jeder Richtung müssen diese Methoden als ein willkommener Fortschritt erscheinen, wenn er des unverhältnißmäßigen Aufwandes an Zeit gedenkt, den ihm die Nachforschungen nach Spuren einzelner Elemente in Mi-

- 1) Diese Folgerungen gelten alle nur für die gewöhnliche ursprüngliche Praxis der Spectralanalyse, d. h. bei bloßer Anwendung einer Bunsen'schen Gasflamme und eines einzigen Schwefelkohlenstoffprismas. Es ist mir seither bekannt geworden und ich habe mich zum Theil selbst an den Geißler'schen Röhren davon überzeugen können, daß allen Elementen, ohne Ausnahme, mit Linien durchsetzte Spectren von differentem Aspect zukommen, die wahrgenommen werden bei Benutzung sehr kräftiger Ruhmkorff'scher Inductionsapparate und drei bis vier Flintglasprismen. Plücker hat bekanntlich plausibel zu machen gesucht, daß das elektrische Licht in nichts anderem als einem Erglühen materieller Theilchen resp. verdünnter Gase besteht und daß in einem vollkommen luftleeren Raum (also ohne Substrat) elektrisches Licht auch bei Anwendung der stärksten Apparate gar nicht auftreten würde. In der That sah ich in Gesellschaft mit Prof. Wild eine Geißler'sche Bromröhre schon nach wenig Minuten unbrauchbar werden. Indem das Brom sich mit den Elektroden verband, entstand ein fast absolut leerer Raum und von einem Spectrum war nun fast nichts mehr wahrzunehmen.

nera  
wird  
cher  
über  
der  
gen,  
ter  
Grö  
und  
stell  
Bün  
syste  
man  
für  
nige  
Ein  
Elen  
syste  
der  
wer  
Basi  
wer  
zur  
Bu  
Alk  
isoli  
so  
tion  
inte  
glei  
1)

neralwässern, Pflanzen- und Thieraschen verursachen. Er wird durch dieselben oft wochenlanger Arbeit und mancherlei Vorbereitungen zur qualitativen Analyse gänzlich überhoben. Endlich ist kein Mittel so geeignet, sich von der chemischen Reinheit mancher Präparate zu überzeugen, wie gerade die Spectralbeobachtung. Ein sehr geübter Beobachter kann es sogar dahin bringen von der Gröfse der spurweisen Verunreinigung, je nach dem Glanz und der Dauer der hellen Linien, eine annähernde Vorstellung zu bekommen.

Ich habe nun meinerseits mir die Aufgabe gestellt, die Bündnergesteine sowie die bündnerischen Mineralwässer systematisch zu durchsuchen. Eine solche Arbeit konnte mancherlei Resultate zu Tage fördern, z. B. neue Belege für die Behauptung, dafs Lithium, Strontium, Baryum weniger lokalisiert seyen als man sonst zu glauben geneigt war. Ein auffallendes Verbreitetseyn eines oder mehrerer dieser Elemente konnte hoffen lassen, dafs man in dem Gebirgssysteme auch gröfsere Ausscheidungen in Form entsprechender bisher daselbst noch unbekannter Mineralien auffinden werde. Es konnten, je nach Umständen, die Resultate zur Basis interessanter, geologisch-genetischer Combinationen werden. Endlich hätte ein glücklicher Zufall uns selbst zur Erkenntniß ganz neuer Elemente führen können, wie Bunsen bereits durch die wirkliche Entdeckung eines neuen Alkalimetalls, von ihm »Caesium« genannt<sup>1)</sup>, dargethan hat.

Ich habe nun den Anfang gemacht mit einem ziemlich isolirten und nahe gelegenen Gebirgssysteme, welches um so mehr geeignet war, als in demselben alle Hauptformationen von der Trias an bis zur Gegenwart vertreten sind.

#### 1. System Calanda.

Hier ist natürlich nicht der Ort auf die Geologie dieses interessanten Berges einzutreten.

Herr College Theobald, dessen Freundschaft ich zugleich die Mehrzahl der hier untersuchten Gesteinsproben

1) Seither noch eines zweiten, des Rubidiums.

verdanke, hat in den Jahresberichten der naturforschenden Gesellschaft Graubündens <sup>1)</sup> ausführliche Mittheilungen über dieselben gemacht. Soviel kann bemerkt werden, daß der Berg größtentheils aus den verschiedenen Kalksteinen, Dolomiten und Mergelschiefern der Jura- und Kreideformationen zusammengesetzt ist; nur sein südöstlicher Fuß wird von einem Keil sogenannter *Verrucane*, d. h. halb krystallinischer, hier vorwaltend grüner, Massengesteine und Schiefer getragen, die, wenn nicht alle stratigraphischen Analogien trügen, sammt einigen darüber liegenden Kalkstraten, der Trias beigezählt werden müssen.

Das vorbereitende Verfahren der Untersuchung war nun so, daß man die carbonatischen Proben in einzelnen etiquettirten Gläschen in chemisch reiner (spectralanalytisch geprüfter) Salzsäure auflöste, das Ungelöste vom Gelösten durch Filtration trennte, um beide Theile gesondert zu prüfen. Die Löslichkeit der funfzehn untersuchten Proben war außerordentlich verschieden. Mit Ausnahme des sogenannten Marmors von Untervatz löste sich keine ohne Rückstand, selbst dieser hinterließ eine dunkelgraue organisch gefärbte Kieselerde. Andere gaben mehr oder weniger gelb gefärbte Lösungen usw.

Was die silicatischen Proben (*Verrucane*) anbetrifft, so wurden sie zum feinsten Pulver zerrieben und theils mit kohlensaurem Natron, nach Bunsens ingenieuser Vorschrift, in einer konischen Platinspirale in freier Flamme aufgeschlossen, oder auf dem Platinöhr mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt.

Bei den Kalksteinen convenirte die Cartmell'sche Prüfung auf Kali entschieden besser, wie sie denn auch unstreitig empfindlicher ist als das Kalispectrum; ebenso griff ich, wegen der zu großen Empfindlichkeit der spectralen Natriumlinie, zu der Prüfung mit Iodquecksilberpapier. Die gewöhnliche Flamme nämlich, welche im Spec-

1) 1856 und 1857. Im letzteren auch ein geognostisches Profil des Calanda, das ich in Bezug auf diese Untersuchung zu berücksichtigen bitte.

trum entschieden  $\text{Na}\alpha$  zeigte, war noch nicht im Stande den rothen Fleck auszubleichen.

Es gewährte mitunter einen Vortheil, die Spectren durch blaue oder rothe Gläser zu betrachten.

Ein blaues Glas <sup>1)</sup> blendet z. B. die gelbe Natriumlinie, die durch ihren Glanz oft sehr störend wirkt, ganz ab, ebenso auch die rothe des Lithium; es läßt nur Roth von der Brechbarkeit  $\text{K}\alpha$ , die Linie  $\text{Ba}\gamma$ , sowie die blauen und violetten Töne durch. Verdoppelt man das Glas, so wird auch die grüne Linie eliminirt.

Ein rothes Glas liefs von der Natriumlinie an alle rothen Töne durch: wurde es verdoppelt, so war damit das Gelb ebenfalls abgeblendet und man konnte jetzt sein Augenmerk bequem auf die rothen und orangen Linien richten.

Folgendes sind die Resultate der spectralanalytischen Prüfung der Calandagesteine, wobei ich nicht verkenne, daß dieselbe noch viel eingehender und ausgebreiteter hätte vorgenommen werden können; allein die mir sparsam zugemessene freie Zeit nöthigte mich dieser Arbeit vorläufig gewisse Gränzen zu setzen. Es schließt sich dieselbe an die verdienstvolle geognostische Untersuchung meines verehrten Collegen Theobald an und ich bin daher so frei dieselbe Numerotirung zu wählen, die sich für die einzelnen Calandastraten in dem schon citirten Profile findet.

#### I. Gesteine der Triasformation.

Verrucane des Etage No. 1 zwischen Felsberg und Tamins.

a) *Massiger grüner Verrucano mit ausgeschiedenem Chlorit, von Felsberg.*

- 1) Diese Kobaltgläser verhalten sich zwar in ihrer Absorptionsfähigkeit sehr verschieden. Manche heller gefärbte lassen Licht von allen Farbtönen durch, andere sind nur durchgängig für Roth, Grün und Blau. Ich bin im Besitze eines Glases, welches, verdoppelt, entschieden nur das Roth von  $\text{K}\alpha$  nebst den blauen Nüancen durchläßt. Dasselbe, in eine Papp-  
röhre gefaßt, bietet ein ebenso bequemes Mittel, wenig Kali unter viel Lithium aufzufinden, wie Bunsen's Keilglas mit Indigolösung.

Ka, Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (kleinste Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ . Braungesäumtes Grün<sup>1)</sup>.

b) *Grüner Verrucanoschiefer zwischen Felsberg und Tamins.*

Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ . Braungesäumtes Grün.

c) *Grüner Verrucano von den »Platten« bei Tamins führt hier und da Kupfererze.*

Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (rasch aufblitzend), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$  (Spur), deutliches Kupferspectrum.

Verrucane, Schiefer und Kalksteine des Etage No. 2.

a) *Unterster Kalkstein. Felsberg.*

Giebt eine gelbe salzsaure Lösung und hinterläßt weisse sandige Kieselerde. Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ .

b) *Fleischrother Kalkstein von den Platten bei Felsberg.*

Gelbe Lösung, rötlich gefärbte Kieselerde. Ka, Na, Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ .

c) *Hellgrauer Kalkstein. Felsberg-Tamins.*

Gelbe Lösung, grauer Rückstand. Ka  $\alpha$ , Na, Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , (sehr intensiv).

d) *Gelblicher dünnstiefriger Verrucano, oberste Schicht; unter der goldenen Sonne.*

Ka, Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ . Braunbesäumtes Grün.

Etage No. 3. Kalksteine und Dolomite.

a) *Gelblichweisser Kalkstein unter der goldenen Sonne.*

Gelbliche Lösung, rein weisser unbedeutender Rückstand, Ka (Spur), Na (Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ .

## II. Gesteine der Juraformation.

Verrucane und Schiefer des Etage No. 4 Schwarzes Glas und Lias.

a) *Weisser, körniger Verrucano der goldenen Sonne.*

Ka, Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ . Zweifelhafte Andeutung der grünen Baryumlinien.

- 1) Wenn Ka ohne Indexbuchstabe steht, so ist seine Anwesenheit nach Cartmell mit einem Kobaltglas bestätigt worden.

b) *Dunkelgrüne Schiefer mit Belemnites hastatus. Goldene Sonne.*

Braungelbe Lösung, zurück bleibt ein sandiges Skelett. Ka (Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ . Verschwommenes Kupferspectrum.

c) *Graue glimmerige belemnitenführende Schiefer.*

*Goldene Sonne.*

Schwachgelbliche Lösung. Grauer körniger Rückstand. Ka (Spur), Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (sehr gering), Ca  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ .

---

Etage No. 5.

a) *Schwarzer thoniger Kalkstein mit Eisenkies. Ueber der goldenen Sonne.*

Gelbliche Lösung. Schwarzer schlammiger Rückstand. Ka, Na, Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ .

---

Etage No. 6, 7, 8. Dolomit und Kalk des obern Jura.

a) *Schwarzer Dolomit mit Nestern schwarzen Bitterspath. Ob Felsberg.*

Gelbliche Lösung, schwarzer kohligter Schlamm.

Ka, Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

b) *Feinkörniger grauer Dolomit gegenüber der Plessurmündung.*

Gelbliche Lösung, unbedeutender kieseliger Rückstand.

Ka (Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ .

c) *Hellgrauer Dolomit vom Felsberger Sturz.*

Farblose Lösung. Grauer sandiger Rückstand.

Ka (sehr gering), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

d) *Hellgrauer Kalk von der höchsten Spitze des Calanda. (Weibersattel.)*

Gelbliche Lösung. Flockig kieseliger Rückstand.

Ca,  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Die blaue Strontiumlinie ausgezeichnet.

e) *Grauer Marmor von Untervatz.*

Kaum gefärbte Lösung mit unerheblichem Rückstand.

Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

---

## III. Gesteine der Kreideformation.

Etag No. 9, 10, 11. Sandige Kalkschiefer.

a) *Lichtensteiner Kalk, Braun, vom Felsberger Horn (Männersattel).*

Gelbe Lösung, brauner Schlamm.

Ka (Spur), Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .b) *Brauner kalkiger Sandstein von Pramanengel.*

Tiefgelbe Lösung, grüner sandiger Rückstand in Stücken.

Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Im Rückstand außerdem noch Ka, viel Na und Ca.

Etag No. 12. Seewerkalk.

a) *Grauer Kalkstein vom Mastrilser Berg.*

Gelbliche Lösung, unerheblicher Rückstand.

Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

Den nordwestlichen Schluß des Calandagebirges macht der Piz a Lun, welcher sich nach der Schlucht von Pfäfers absenkt. Seine Schichten gehören ins Eocene, denn sie führen Nummuliten.

## IV. Gesteine der Tertiärformation.

Etag No. 13. Eocene Kalke und Schiefer.

a) *Grauer Nummulitenkalk von Mastrils.*

Gelbe Lösung, grauer kieseliger Rückstand.

Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .b) *Brauner Sandstein, voller Nummuliten, von Mastrils.*

Stark gelber Auszug, porös sandiger Rückstand, leicht zerdrückbar zu Sand.

Ka (Spur), Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Li  $\alpha$ .c) *Schwarze Flyschschiefer von Mastrils.*Ka  $\alpha$ , Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (sehr deutlich), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ .d) *Quellsinter der Pfäferser Therme.*In HCl gelöst. Viel unlösliche Kieselerde. Ka (Spur), Na (Spur), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\delta$  ausgezeichnet.



Ueberblicken wir diese nackte Darstellung der Beobachtungsergebnisse, so sind es drei wesentliche chemische Thatsachen, die sich aus dem Allgemeinen hervorheben:

1) Die Kalksteine der Calandaformationen, mit Ausnahme der Nummuliten führenden, sind sämmtlich strontianhaltig, mitunter so bedeutend, dass die blaue Linie sehr glänzend auftritt.

2) Barytverbindungen fehlen allen untersuchten Gesteinen.

3) Die Pfäferser Therme muss somit, da sie Strontian zu Tage bringt, zum Mindesten die Kreideschichten durchflosssen. Da sie aber aus steil SO-fallenden Flyschschiefern aufsteigt und diese eine enorme Mächtigkeit besitzen, so muss auf eine beträchtliche Tiefe des Herdes geschlossen werden.

4) In den triasischen und subtriasischen<sup>1)</sup> Verrucanen findet eine allgemeine Diffusion des Kupfers statt.

Diesen vier Thatsachen ist als fünfte noch beizufügen:

Das allgemeine Vorkommen der Alkalien, namentlich des Natrons. (Lithion habe ich selten mit Sicherheit sehen können.) Ohne diesen Umstand wäre eine Vegetation am Calanda undenkbar. Der reine Kalk und Dolomit können keine Pflanzen ernähren. So machen wir denn in Uebereinstimmung hiermit die wirkliche Beobachtung, dass die Ueppigkeit der Vegetation am Calanda mit dem Alkaligehalt der Schichten gleichen Schritt hält. Während das ausgewaschene Dolomitgebiet über Felsberg uns den traurigen Anblick öder Gehänge darbietet, begrüßen uns auf den alkalireichen Neocomschichten von Pramanengel der Flora liebliche Kinder. Stattliche Laubbölzer erquicken das Auge und verleihen im Frühjahr wie im Herbste landschaftliche Frische den Halden zwischen Lichtenstein und Mastrils.

Das ist der Boden, der solches bewirkt, vereint mit den Quellwassern, die ihn hier durchdringen und die es verhin-

1) Ich lasse nämlich dahingestellt, ob die Verrucane des Etage I nicht unter die Trias gehören. In den rothen Glarner Verrucanen findet sich das Kupfer, wie ich schon früher bewiesen, überall.

dern, daß die Pflanzen nicht mitten im Nahrungsreichthum verbungern.

## 2. Bündnerschiefer und einige seiner Educte.

Der Bündnerschiefer kommt mir vor wie die ägyptische Sphinx. Er stellt den Geologen Räthsel, wartet aber fortwährend auf seinen Oedipus. Mag dieser früher oder später erscheinen: sein Schicksal ist ein düstres. Schon gähnt die unausgefüllte Kluft unserer Systeme und gewärtigt jeden Augenblick, daß er sich hineinstürze und unterwerfe; anderseits reißt der nagende Zahn der Zeit ihm klaffende Wunden und arbeitet an seiner Skelettirung und seinem Verfall. So ist denn der Bündnerschiefer nicht mit Unrecht ein Gegenstand von besonderem Interesse.

Doch wozu diese Sentenzen? Fragen wir ganz nüchtern: Welches sind seine spectralanalytischen Reactionen und welche Folgerungen lassen sich daran knüpfen?

Der Bündnerschiefer, der seiner Hauptmasse nach oberflächlich betrachtet einem dünnflasrigen Gneisse nicht unähnlich sieht, ist von Schwefelkiesen, von feinsten bis zu gröbster Ausscheidung, durchdrungen, und diese sind der Keim seines raschen Zerfalles. In Folge dieser Auflösung sehen wir ganze Wände überzogen mit Efflorescenzen von *Bittersalz*, *Gyps*, *Eisenvitriol*; auf Klüften treffen wir *Eisenocker*, *Kalipsilomelan*, *Kalkspath*, *Faserkalk* oft schneeweiss in ausgezeichnet stalactitischen, papillosen und nierenartigen Formen. Kohlenstoff in Form von Anthracit und Graphitblättchen ist oft so reichlich ausgeschieden und zusammengeschaaert, daß es Stücké giebt, mit denen man wie mit Bleistiften auf Papier schreiben kann. Auch dieser Kohlenstoffgehalt trägt nicht wenig zur Lockerung des Gefüges bei. Der Schiefer bleicht aus an der Luft, der sehr fein zertheilte Kohlenstoff geht als Kohlensäure fort und die Felsen werden bröcklig.

Von diesen Vorbemerkungen wollen wir zu den Spectralreactionen übergehen.

1) Ein Splitter Bündnerschiefer in der Flamme geglüht

farbt  
ser B  
durch  
Das S  
2)  
Schw  
sieht  
zurück  
sich i  
lium  
Koba  
3)  
ductio  
Na a  
wenig  
leuch  
matt,  
4)  
zeigt  
feuch  
Ca r  
5)  
und  
Sr a  
D  
Verd  
nem  
verda  
ein,  
und  
Zeit  
Der  
die p  
phos  
6)  
conc  
stand  
Ka

färbt dieselbe bläsigelb, Iodquecksilberpapier erscheint in dieser Beleuchtung ausgebleicht. Betrachtet man die Flamme durch ein Kobaltglas, so erscheint sie mit purpurnem Saum. Das Spectrum zeigt nur  $\text{Na } \alpha$  und ganz matt  $\text{Ka } \alpha$  und  $\text{Ca } \alpha$ .

2) Taucht man den geglühten Splitter in concentrirte Schwefelsäure und bringt ihn von neuem in die Flamme, so sieht man im Spectrum neben  $\text{Na } \alpha$ ,  $\text{Ca } \alpha$  und  $\beta$  (diese sehr zurüctretend),  $\text{Li } \alpha$  und  $\text{Ka } \beta$ . Die Lithium-Linie bildet sich immer mehr aus, während  $\text{Ka } \alpha$  verlöscht und das Kalium nur noch durch Beobachtung der Flamme mit dem Kobaltglas zu erkennen ist.

3) Der geglühte Splitter wurde einige Zeit in der Reductionsflamme behandelt, dann mit Salzsäure befeuchtet:  $\text{Na } \alpha$  und ein glänzendes Calciumspectrum, das aber nach wenig Sekunden seinen Glanz verliert, während  $\text{Li } \alpha$  hellleuchtend hervortritt und auch  $\text{Ka } \alpha$  seitwärts, doch nur matt, sich bemerklich macht.

4) Etwas gepulverter Schiefer mit Wasser befeuchtet zeigt die Reactionen sub 1) etwas verstärkt. Mit  $\text{HCl}$  befeuchtet: Calciumspectrum glänzend, später  $\text{Li } \alpha$  und nach Cartmell  $\text{Ka}$ .

5) Fein gepulverter Schiefer mit Salzsäure ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat zeigte:  $\text{Na } \alpha$ ,  $\text{Ka}$ ,  $\text{Ca } \alpha$ ,  $\text{Ca } \beta$ ,  $\text{Sr } \alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (rasch aufblitzend),  $\text{Li } \alpha$ .

Das Strontiumspectrum erscheint schon während des Verdampfens der Flüssigkeit, verschwindet schnell um einem glänzenden Calciumspectrum Platz zu machen; ist alles verdampft, so tritt einen Moment fast gänzliche Dunkelheit ein, bis das Spectrum von Calcium von neuem aufleuchtet und nun auch  $\text{Li } \alpha$  neben  $\text{Ca } \alpha$  sich präsentirt. In kurzer Zeit hat man nur noch ein mattes continuirliches Spectrum. Der rasche Wechsel der Erscheinungen erinnert sehr an die plötzlichen Scenerieverwandlungen auf einem Metaphosentheater.

6) Das Ungelöste von 5) ausgewaschen und darüber concentrirte Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Rückstand mit heißem Wasser extrahirt. Lösung zeigte:  $\text{Na } \alpha$ ,  $\text{Ka } \alpha$ ,  $\beta$ ,  $\text{Li } \alpha$  sehr zurüctretend.

7) Das Ungelöste von 6) zum Theil mit Soda, zum Theil mit Flußsäure aufgeschlossen. Der erste Theil zeigte nur ein schwaches Calciumspectrum, der zweite Na  $\alpha$  und Ka. Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , sehr schwach. Weiter nichts. Der Rückstand von 6) war in der That fast nur Kieselerde.

Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß der Bündnerschiefer wesentlich Quarz (Kieselsäure) und kohlen-sauren Kalk zu Bestandtheilen habe, und in dieser Masse sich eingebettet finden: Graphit, Schwefelkies, Strontian-carbonat, leicht zersetzbare Silicate von Kali, Natron, Lithium, nebst Thonerde. Bemerkenswerth ist der bei der spectralen Prüfungsmethode sehr hervortretende Lithion-gehalt.

*Efflorescenzen von Bittersalz, haarförmig.* An der Plessur beim Steinbruch hinter den Bädern. Na  $\alpha$ , Ka  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , Li  $\alpha$ .

*Blumenkohlartige Efflorescenzen von Bittersalz* von einer andern Stelle an der Plessur; Ka, Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ .

*Eisenvitriol* vom Sand, braungelb oder grün. Ka, Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ .

*Faserkalk.* Schneeweiß, nierförmige und ästige Kluft-bekleidungen am Sand.

Nr  $\alpha$ , Ka  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , Li  $\alpha$ .

*Brunnenwasser von Chur.* Eindampfrückstand von etwa 50 Maafs aus dem Dampfkessel des Laboratoriums. Ka, Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$ .

Um mich von der Realität des Lithionvorkommens zu überzeugen, habe ich etwa zwei Maafs des Kesselrückstandes eingedampft und nach bekannten Methoden das Lithion als Chlorthium abzuscheiden versucht. Ich erhielt in der That ein Endprodukt, das an der Luft schnell feucht wurde und die Lithiumlinie breit und in prächtigem Glanze neben Na  $\alpha$ , zeigte.

*Kesselstein von Churer Brunnwasser.*

Ka, Na  $\alpha$ , Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

*Churer Rothwein* aus dem Keller des Hrn. Caviezel

‡ Liter zur Trockne verdampft, Rückstand verkohlt. Traubenhalsig angelaufene Kohle mit Wasser ausgekocht.

Der Auszug zeigte nur  $Ka\ \alpha$  und  $\beta$  sehr schön neben der strahlenden  $Na\ \alpha$ . Ausgelaugte Kohle mit Salpetersäure befeuchtet und in einer Platinschale weiß gebrannt. Mit Wasser ausgezogen Auszug zeigt  $Ka\ \alpha$ ,  $\beta$ ,  $Na\ \alpha$ . Mit Salpetersäure ausgezogen:  $Ka\ \alpha$ ,  $\beta$ ,  $Na\ \alpha$ , schwaches Calciumspectrum. Durchaus keine Andeutung der Lithiumlinie.

*Rothe Weinsteinkruste* aus einem Churer Weinfafs.

Wurde auf einem Platindeckel weißgebrannt und etwas von der Asche mit Salzsäure befeuchtet geprüft.  $Ka\ \alpha$ ,  $\beta$ ,  $Na\ \alpha$ ,  $Ca\ \alpha$ . Nicht die Spur von  $Li\ \alpha$ .

*Gelblich weißes talkig anzuführendes krystallinisches Pulver.* Ueberzug auf Bergkrystalldrusen in Gängen des Bündnerschiefers bei Seewis am Fuß des Piz Signina.

Unter der Lupe erschien dieses Pulver als ein Aggregat feiner Nadelchen. Unter dem Mikroskop bei 100 facher Vergrößerung erblickte man einzelne zerbrochene Lamellen ohne erkennbare Endflächen, meistens aber fächerförmig verwachsene Nadelaggregate. Von concentrirter Salzsäure wurden diese Krystalle nicht angegriffen. Das Pulver im Ganzen entwickelte beim Erhitzen im Kolben erheblich Wasser. Mit Salzsäure übergossen war ein leichtes Brausen bemerkbar; beim Kochen zeigte sich indess kein Gelatiniren oder Abscheiden von Kieselsäure. Unter dem Mikroskop bot das mit Salzsäure ausgekochte Pulver noch den oben beschriebenen Anblick dar. Kochen mit concentrirter Schwefelsäure veranlafte dagegen Abscheidung von Kieselsäure. Unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle größtentheils zerstört, dafür zeigte sich eine wolkige Masse, aus amorpher Kieselerde bestehend.

Was in Salzsäure unlöslich war, färbte schon ganz für sich die Flamme intensiv purpurroth, welches Roth nicht erkannt werden konnte durch das Kobaltglas im Spectrum, aber intensiv  $Li\ \alpha$  und  $Li\ \beta$  entwickelte. Auch die salzsaure Lösung zeigte intensiv  $Li\ \alpha$ .

Das die Quarzkrystalle überziehende Pulver von Seewis ist somit wesentlich ein Lithionsilicat, dem kohlsaurer Kalk usw. als Verunreinigung beigemengt ist. Da mir ein Oberländer angeboten hatte das Material pfundweise zu verschaffen, so liegt hier eine Lithionquelle von praktischer Bedeutung vor, und ich werde nicht unterlassen die geeigneten Untersuchungen weiter fortzusetzen.

Somit sehen wir: *dass Strontian und Lithion fast in allen Detriten und Abkömmlingen des Bündnerschiefers sich wieder finden, selbst im Churer Brunnenwasser. In die hiesigen Trauben aber scheint weder Lithion noch Strontian überzugehen*, während Bunsen ersteres in den Mutterlaugen mehrerer Weinsäurefabriken sehr reichlich gefunden hat.

Ich komme jetzt zum Schlusse noch auf ein Educt des Bündnerschiefers zu sprechen, dessen Prüfung mich zu unvernutheten Resultaten führte und dessen Spectrum, an Glanz und Mannigfaltigkeit der Scenerie alles übertrifft, was ich bisher bei meinen Untersuchungen von Naturprodukten gesehen habe.

#### Eisenocker mit Psilomelan und Wad.

Hinter den Bädern auf dem Sand bei Chur findet man im Bündnerschiefer 1 bis 3 Zoll und mehr mächtige Gänge erfüllt mit Quarz und Bergkrystall und einem erdig-porösen gelben bis rostrothen Eisenocker. Dieser Ocker ist selbst wieder durchzogen von einer weichen, schwarzen erdigen Masse, die beim Schaben mit einem Messer wachsglänzend wird; oder er ist theilweis bekleidet mit trauben-, nieren- oder blumenkohlähnlichen, matten oder glänzend schwarzen metallisirenden Krusten.

Diese schwarzen Substanzen sind, wie man sich durch Zusammenschmelzen mit Soda und einer Spur Salpeter leicht überzeugen kann, *Manganooxyde*.

Die glänzenden flach nierenförmigen Gebilde müssen als *Psilomelan* und zwar wegen der Abwesenheit des Baryts und der Anwesenheit des Kali's als *Kalipsilomelan* erklärt

werde  
sogar

Di  
Masse  
von e  
und s

Da  
gossen  
beim

Di  
nun f

Er  
befeue  
des B  
Probe  
versch  
tung-  
tracht  
blitze

ein r  
Linie

dem  
α, β,

S  
nen I  
versch  
stant

E

nung  
Bors

höch  
in de

ihm  
nicht

und  
chun

werden. Ja es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, daß sogar ein *Lithionpsilomelan* existire.

Die mehr erdigen wachsglänzenden und traubenförmigen Massen sind *Wad*. Dieses ist oft wieder schalig umhüllt von einer weissen Erde, bestehend aus kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Kalk.

Das schwarze Pulver entwickelt, mit Salzsäure übergossen, Chlorgas und giebt eine kaffeebraune Lösung, die beim Erwärmen heller wird.

Die Spectralreactionen des *Wad* und *Psilomelan* sind nun folgende:

Ein hirsekorngroßes Stückchen auf Platindraht mit HCl befeuchtet gab eine intensiv apfelgrüne Flamme, ähnlich der des Baryts, mit gelbrothem Funkensprühen. Zunächst der Probe war ein rein blauer Meniskus zu bemerken, der bald verschwand. Iodquecksilberpapier wurde in dieser Beleuchtung ausgebleicht und die Flamme, mit dem Kobaltglas betrachtet, zeigte sich stark purpurn besäimt. Im Spectrum blitzten anfangs die vier transecyanen Linien auf, dann folgte ein rascher Wechsel und als neue Scene: vier breite grüne Linien, die ich für die Linien der Borsäure ansah; nachdem diese verschwunden waren, zeigte sich sehr schön:  $Ka\ \alpha, \beta$ ,  $Ca\ \alpha, \beta$  und lange andauernd  $Li\ \alpha$ .

So oft ich den Versuch wiederholte, waren die vier grünen Linien da, von denen die beiden nach Violett hin bald verschwanden, namentlich die vierte;  $Li\ \alpha$  war ganz constant, nicht immer das Kupferspectrum.

Eine filtrirte salzsaure Lösung zeigte dieselben Erscheinungen; als ich aber dieselbe nach Rose's Methode auf Borsäure prüfte, erhielt ich zu meiner Verwunderung ein höchst zweifelhaftes Resultat. Da reagirte ich auf Baryt, in der Vermuthung die gelbgrüne Färbung der Flamme sey ihm zuzuschreiben gewesen: *Quod non!* Schwefelsäure gab nicht die geringste Fällung. Das hatte ich nicht erwartet und ich war somit genöthigt zu einer genauern Untersuchung zu schreiten.

Die Vergleichung des Psilomelanspectrums mit dem Baryum- und Borsäurespectrum durch Superposition, zeigte mir auch sofort, daß die vier grünen Linien weder dem einen noch dem andern angehören konnten.

Eine genauere bereits oben anticipirte Untersuchung lehrte, daß dieses Spectrum dem Manganchlorür eigenthümlich sey.

### 3. Mineralwässer <sup>1)</sup>.

Nachdem ich schon unter dem Titel »Bündnerschiefer« die Spectralreactionen des *Churer Brunnemwassers* angeführt und *Strontian* in dem sehr kalkreichen Kochniederschlage, *Kali*, *Natron* und *Lithion* in der überstehenden Flüssigkeit nachgewiesen hatte, sollen nunmehr auch einige anerkannte Mineralwässer, so wie sie mir gerade zu Gebote standen, erörtert werden.

Von jedem der Wässer wurde eine gewöhnliche Bou- teille in einer Porcellanschale nahe zu etwa zwei Unzen Rückstand verdampft, die Mutterlauge von dem Kochnieder- schlage durch Filtration getrennt; letzterer ausgewaschen. Die gekochten Wasser wurden ohne weiteres auf ein ge- theiltes Platinöhr genommen, der Kochniederschlag dagegen erst in Salzsäure gelöst und dann ebenso behandelt. Nach- stehendes sind die Resultate:

#### 1. *Tarasper Natronsäuerling.*

Zuletzt analysirt von Dr. A. v. Planta. Meyer-Ahrens Heilquellen und Kurorte. II. S. 665.

Reichlicher blafs-röthlich gefärbter Kochniederschlag. Stark alkalische Flüssigkeit.

- 1) Zur Zeit als ich diese Untersuchung unternahm, wußte ich bloß, daß Bunsen in Folge zweier blauer Spectrallinsen ein neues Alkalimetall, das Caesium, entdeckt habe; wo es sich finde und wie es abgeschieden werde, war mir unbekannt, und man wird daher entschuldigen, wenn man in diesen Mineralwässern keine Andeutungen vom Caesium oder Rubidium finden wird. Es ist damit nicht gesagt, daß diese Metalle absolut abwesend seyen.



**Flüssigkeit:** Na  $\alpha$  (blendend), Li  $\alpha$  (breit, blendend, Minutenlang andauernd), Ka (sehr matt, bald verlöschend).

**Niederschlag:** Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\delta$  (brillant)  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , Li  $\alpha$  (fast ebenso brillant und lange andauernd wie in der Flüssigkeit).

### 2. St. Moritzer Eisensäuerling.

Analyse von Dr. A. v. Planta. M.-A. II. 644.

Reichlicher stark ockergelb gefärbter Niederschlag. Stark alkalische Flüssigkeit.

**Flüssigkeit:** Na  $\alpha$  (blendend), Li  $\alpha$  (ausgezeichnet), Ka  $\alpha$  (kaum wahrzunehmen).

**Niederschlag:** Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\delta$  (anfangs sehr schön), Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

### 3. Fideriser Eisensäuerling.

Letzte Analyse: Capeller. 1811. M.-A. II. S. 606.

Rein weißer nicht sehr reichlicher Kochniederschlag. Stark alkalisches Filtrat.

**Flüssigkeit:** Na  $\alpha$  (blendend), Li  $\alpha$  (sehr deutlich), Ka  $\alpha$  (sehr matt, bald verschwindend).

**Niederschlag:** Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (sehr deutlich).

No. 1, 2 und 3 habe ich aus der Walther'schen Apotheke bezogen.

### 4. Sauerquelle von Tiefenkasten.

Noch nicht analysirt. M.-A. II. S. 592.

Schneeweiß, aber nicht sehr reichlicher Niederschlag. Alkalisches stark bitter schmeckendes Filtrat.

**Flüssigkeit:** Ka (verschwindende Spur, selbst mit dem Kobaltglase), Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (mehrere Sekunden).

**Niederschlag:** Sr  $\alpha$  (sehr scharf und lange andauernd)  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (rasch verschwindend), Ca  $\alpha$ ,  $\beta$ ; kein Ba.

### 5. Gypstherme von Vals-Lugnez.

Noch nicht analysirt. M.-A. II. 571.

Unter den Repositen des Laboratoriums fand ich zwei versiegelte Krüge mit der Aufschrift: Wasser der neu ent-

deckten Quelle zu Vals. Wahrscheinlich sind sie meinem Vorgänger, Hrn. Dr. Mosmann, zum Analysiren zugeschickt worden. Das ganz klare Wasser machte beim Eindampfen einen reichlichen, kaum schwach gelblich gefärbten Niederschlag. Derselbe war schon von bloßem Auge als ein Aggregat feiner Krystallnadeln zu erkennen, und es ist daher kein Zweifel, daß wir es mit einem der Thermalwasser des Valsertales zu thun haben, von denen das hauptsächlichste schon von Capeller im Jahre 1824 untersucht worden ist.

Die Flüssigkeit über dem Kochniederschlage reagirte neutral und schmeckte ziemlich bitter.

*Flüssigkeit:* Na  $\alpha$ , Ka  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (Andeutung), Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ .

*Niederschlag:* Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\alpha$ , Sr  $\beta$ , Sr  $\gamma$ , Sr  $\delta$ . (Letztere sehr deutlich.)

#### 6. Stachelberger Schwefelwasser.

M.-A. II. 424.

Ich füge die Spectralreactionen dieses ausgezeichneten Heparwassers, welches ich im Jahre 1854 ausführlich untersucht habe, bei, weil es mir am 20. August vergangenen Jahres wieder ermöglicht war, selbst einige Flaschen zu fassen. Die Wassermenge war wegen des regnerischen Sommers eine sehr hohe = 1912 Ccm. pro Minute. Temp. des Wassers =  $8^{\circ},1$  C., der Luft der Grotte =  $11^{\circ},6$  C., der äußern Luft =  $18^{\circ},1$  C., des Braunwaldbaches =  $11^{\circ},3$  C.

Unerheblicher weißer Niederschlag; farblose, alkalisch reagirende und schwach bitterlich-sodaartig schmeckende Flüssigkeit.

*Flüssigkeit:* Na  $\alpha$ , Li  $\alpha$  (länger als 1 Minute andauernd), Ka  $\alpha$  (schnell verschwindend).

*Niederschlag:* Ca  $\alpha$ , Ca  $\beta$ , Sr  $\alpha$ , Sr  $\beta$  (diese sehr matt).

Als Hauptresultat dieser Untersuchung haben wir zu constatiren: daß Lithion und Strontian auch den bündnerischen Mineralwässern eigenthümlich sind, und es ist interessant zu berücksichtigen, daß sämtliche geprüfte Quellen, bis auf St. Moritz, im Gebiete des Bündnerschiefers liegen.

Die Lithionreaction, vornehmlich im Tarasper Säuerling, sowohl im eingedampften Wasser, als im Kochniederschlage ist so außerordentlich stark, daß ich gar nicht daran zweifle, daß es gelingen werde, eine nennenswerthe Quantität kohlen-saures Lithion in Substanz abzuscheiden. Dagegen ist das Kali in allen Quellen, mit Ausnahme von No. 5, sehr zurücktretend.

Ohne weitere Studien in dieser Richtung aufzugeben schliesse ich einstweilen diesen zweiten Theil der Arbeit ab. Hat derselbe auch nicht Entdeckungen unbekannter Elemente oder sonst überraschende Neuigkeiten aufzuweisen, so dient er doch als Erweiterung und Bestätigung der von Bansen in so glänzender Weise aufgefundenen Thatsache: daß Lithion sowie Strontian, weit entfernt, sehr selten und localisirt zu seyn, vielmehr zu den allgemein verbreitetsten Stoffen gehören und namentlich in den alpinen Schiefer-formationen der verschiedenen Perioden, sowie in den Ver-rucanen constant auftreten. Gegentheils scheint nach un-sern Erfahrungen der Baryt viel eher einer so allgemeinen Verbreitung sich entzogen zu haben, und es ist wohl kein Zweifel, daß dieser Mangel an leichter Beweglichkeit in di-rectem Zusammenhang steht mit dem allgemeinen Vorkom-men der Schwefelsäure und der ungemainen Schwerlöslich-keit des Baryumsulfats.

#### IV. Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure); von W. Heintz.

(Schluß von S. 295.)

##### Diglycolsäures Zinkoxyd.

**Z**ur Darstellung dieses Salzes hatte ich die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Diglycolsäure mit schwefelsäurem Zinkoxyd gemischt. Es war ein weißer Niederschlag entstanden, der längere Zeit in der Flüssigkeit sich selbst überlassen zum Theil in einzelne große, trübe Krystalle überging, welche als schiefe rhombische Prismen erschienen von ähnlicher Form wie die zuerst beschriebene Form des Hydrats der Paraäpfelsäure. Durch einen unglücklichen Zufall ging die Schale, worin sich die Krystalle gebildet hatten, mit ihrem Inhalt verloren. Ich hatte mich nur vorher noch davon überzeugt, daß sie in kochendem Wasser sich nicht lösten, aber dadurch vollständig milchweiß und undurchsichtig wurden.

Dampft man die so verdünnte Mischung jener beiden Salze, daß sogleich kein Niederschlag entsteht, im Wasserbade stark ein, so setzt sich das Zinksalz der Diglycolsäure in blättrig krystallinischer Form ab. Sammelt man die Krystalle auf einem Filtrum, preßt sie aus, vertheilt sie wieder in wenig Wasser, preßt sie wieder aus und wiederholt diese Operation mehrmals, so erhält man sie vollkommen rein.

Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge von diesem Zinksalz entstanden wasserklare kleine Krystalle, die schiefe rhombische Prismen zu bilden schienen. Sie wurden gepreßt, nochmals mit Wasser abgespült und wieder gepreßt. Von diesen Krystallchen hatte ich nur sehr wenig erhalten. Doch erschien mir namentlich eine Wasserbestimmung wünschenswerth, um den vermutheten Unterschied dieses in der Kälte krystallisirten von jenem durch Eindampfen gewonnenen Salze festzustellen. Es fand sich

dafs das erstere Salz 21,35 Proc. Wasser enthielt, während das in der Wärme ausgeschiedene frei von chemisch gebundenem Wasser war.

Die Analyse der trocknen Substanz hat zu folgenden Zahlen geführt:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	24,39	24,36	4 C
Wasserstoff	—	—	2,17	2,03	4 H
Zink	32,93	33,06	33,42	33,01	2 Zn
Sauerstoff	—	—	40,02	40,60	5 O
			100.	100.	

Das in der Kälte krystallisirte Salz enthält 3 Atome  $H^+ O^-$ , denn ein Salz von der Formel  $C^+ H^+ Zn^+ O^3 + 3 H^+ O^-$  erfordert 21,51 Proc. Krystallwasser. Die Analyse hat ergeben 21,35 Proc.

#### Diglycolsäures Kupferoxyd.

Mischt man die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Diglycolsäure mit Kupfervitriollösung, so entsteht in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter nach einiger Zeit ein selbst unter dem Mikroskop wenig krystallinisch erscheinender Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden kann. Dieses Salz ist in Wasser äusserst schwer, in Alkohol nicht löslich. In der Hitze bleibt es unverändert, selbst wenn man sie bis  $180^\circ C.$  steigert. Erhitzt man stärker, so schwärzt sich das Salz ohne zu schmelzen.

Bei der Analyse des bei  $160$  bis  $180^\circ$  getrockneten Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

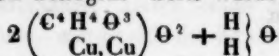
	I	II	berechnet	
Kohlenstoff	—	24,08	24,58	4 C
Wasserstoff	—	2,31	2,05	4 H
Sauerstoff	—	41,40	40,96	5 O
Kupfer	32,22	32,21	32,41	2 Cu
		100	100.	

Bei  $160$  bis  $180^\circ C.$  hatte dieses Salz 3,13 Proc. Wasser abgegeben. Es scheint noch etwas Wasser chemisch ge-

bunden zu seyn, welches selbst bei 170 bis 180° nicht vollkommen ausgetrieben werden kann. Von der Reinheit desselben habe ich mich überzeugt. Es enthielt keine Spur Schwefelsäure, keine Spur Alkali. Nimmt man an, es seyen noch 1,5 Proc. Wasser in demselben enthalten, so wäre die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	24,44	24,58	4 C
Wasserstoff	2,17	2,05	4 H
Sauerstoff	40,69	40,96	5 O
Kupfer	32,70	32,41	2 Cu
	100	100.	

Bei dieser Annahme würde die Gesamtmenge des Wassers 4,6 Proc. betragen. Diefs würde der Formel



entsprechen, welche 4,41 Proc. Wasser verlangt.

#### Diglycolsäures Bleioxyd.

Dieses Salz, welches ich zur Darstellung des Hydrats der Diglycolsäure benutzt habe, wie weiter oben angegeben ist, bildet sich, wenn eine neutrale Lösung eines diglycolsäuren Alkalis mit essigsäurem Bleioxyd versetzt wird. Weder in der Kälte noch in der Wärme entsteht der Niederschlag augenblicklich nach Mischung der beiden Salze. Bald aber beginnt seine Ausscheidung und nach kurzer Zeit ist dann namentlich, wenn man die Flüssigkeit umrührt, ein starker weißer Bodensatz gebildet, der auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser leicht ausgewaschen werden kann.

Dieses Salz bildet kleine, schneeweiße, mikroskopische Krystalle, die entschieden Prismen sind, deren Endflächen mit einander sehr spitze Winkel bilden. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wird es bei 100° C. oder bei 150° C. erhitzt, so verliert es nicht an Gewicht. Steigert man aber die Temperatur bis 200° C. so färbt es sich etwas und nun ist ein wenn auch nur sehr geringer Ge-

wicht  
schw  
an d  
In V  
Salz  
B

H  
die l

ausg

so S

Aep

dage

Wa

so c

essig

nich

Ator

U

thod

zuck

gefü

saur

sisch

ab.

Kol

Koc

schl

1)

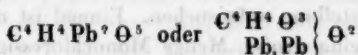
2)

wichtsverlust bemerklich. Erhitzt man noch stärker, so schwärzt es sich ohne zu schmelzen und hinterläßt endlich, an der Luft erhitzt, ein Gemisch von Bleioxyd und Blei. In Wasser ist es nicht unlöslich. In Salpetersäure und Salzsäure löst es sich leicht auf.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	14,16	14,16	4 C
Wasserstoff	—	1,42	1,18	4 H
Blei	60,80	61,05	61,06	2 Pb
Sauerstoff	—	23,37	23,60	5 O
		100	100	

Hiernach wird die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formeln



ausgedrückt.

Setzt man voraus, daß die Diglycolsäure sich von der Aepfelsäure dadurch unterscheidet, daß jene nur zwei, diese dagegen, wie T. Krug<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, vier Atome Wasserstoff enthält, welche durch Metall vertretbar sind, so darf jene Säure, wenn sie mit überschüssigem basisch essigsauren Bleioxyd bei Abschlufs der Luft gefällt wird, nicht mehr Wasserstoff gegen Blei austauschen, als zwei Atome.

Um diess zu versuchen, verfuhr ich genau nach der Methode, welche mich zu der Entdeckung des sechsbasischen zuckersauren und des vierbasischen weinsauren Bleioxyds geführt hatte<sup>2)</sup>. Als aber die Lösung von saurem diglycolsauren Ammoniak in die kochende, klare Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd einfiltrirt wurde, schied sich nichts ab. Ich liefs deshalb die Flüssigkeit, nachdem sie in einen Kolben filtrirt war, in welchem etwas Wasser in starkem Kochen erhalten wurde, 24 Stunden mit einem Kork verschlossen stehen, durch welchen ein mit kaustischem Kali

1) Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. Bd. 18 October- Novemberheft 1861.

2) Diese Annalen Bd. 111 S. 291\*.

gefülltes Rohr darauf befestigt wurde. Aber auch nach dieser Zeit, war kein merklicher Niederschlag entstanden. Es ist also auf diese Weise kein diglycolsäures Bleisalz darstellbar.

Das Silbersalz der Diglycolsäure ist schon von Wurtz<sup>1)</sup> untersucht worden, deshalb habe mich nicht mit demselben beschäftigt.

Die Diglycolsäure, welche zu den vorstehenden Untersuchungen gedient hat, war auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie die Quantität derselben, welche ich früher erhalten hatte. Sie war also als Nebenproduct bei Zersetzung der Monochloressigsäure durch kaustisches Natron gewonnen worden.

Zwei Umstände veranlassten mich, eine andere Methode zu ihrer Darstellung aufzusuchen. Einmal ist nach der angewendeten eine große Menge Monochloressigsäure erforderlich, um nur eine kleine Menge dieser Säure zu erhalten, da die allergrößte Menge jener in Glycolsäure übergeht. Ich wünschte also eine vortheilhaftere aufzufinden und dann hoffte ich, eine Methode ausfindig zu machen, die zugleich auf die Constitution der Diglycolsäure ein Licht werfen könnte.

In letzterer Beziehung haben die angestellten Versuche kein günstiges Resultat geliefert; deshalb will ich diese Versuche nur kurz erwähnen, obgleich sie gerade die Publication dieser Arbeit so lange verzögert haben.

Wie schon im Eingang erwähnt, hoffte ich, die Diglycolsäure durch Einwirkung von glycolsäurem Natron auf Monochloressigsäureverbindungen nach der Gleichung

$$C^2H^3NaO^3 + C^2H^3ClMO^2$$
 erzeugen zu können.

Glycolsäures Natron erhielt ich theils durch Sättigen von reiner Glycolsäure, theils durch Fällung von glycolsäurem Zinkoxyd durch kohlensaures Natron, Filtriren, Abscheidung eines Restes von Zink durch Schwefelwasserstoff und Uebersättigung mit Essigsäure. Die eingedampfte Masse

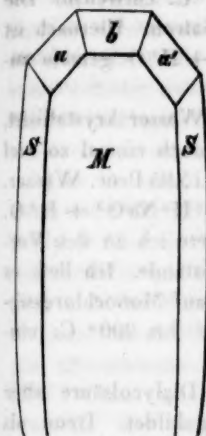
1) *Compt. rend.* T. 51 p. 162.



Folge

H  
schar  
sehr  
halten  
die S  
fläche  
bilde  
desse  
stump  
I  
lich,  
setzt  
Kälte  
I





ward endlich zur Entfernung des essigsauren Natrons mit Alkohol ausgezogen.

Dieses Salz habe ich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in ziemlich großen, bis sechs Linien langen, zwei Linien breiten Krystallen erhalten, die die Form bestehender Zeichnung besaßen. Meßbar waren nur die Winkel die *M* mit *a*, *b*, *a'* und die diese Flächen unter sich bildeten. Denn die Flächen *S*, die Flächen des rhombischen Prismas waren, wie auch die Zeichnung andeutet, stets etwas gebogen. Die ausführbaren Messungen haben

Folgendes ergeben:

$$a : M = 122^{\circ} 42'$$

$$a' : M = 122 \quad 35$$

$$b : M = 122 \quad 37$$

$$a : b = 140 \quad 26$$

$$b : a' = 140 \quad 15$$

*S : S* ist ein sehr spitzer Winkel (annähernd  $32^{\circ}$ )

Hiernach sind die Krystalle rhombische Prismen, deren scharfe Seitenkante, die in der Zeichnung nach vorn liegt, sehr stark abgestumpft ist, so daß sie dadurch Tafelform erhalten, das Ende des Prismas bildet ein Octaëder, das auf die Säule schief aufgesetzt ist und mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante nahezu denselben Winkel bildet, wie ein gerade auf letztere aufgestelltes Flächenpaar dessen Kante zuweilen durch die gerade Endfläche abgestumpft ist.

Dieses Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, schmilzt in höherer Temperatur, wirft Blasen und zersetzt sich dann. Die Lösung in Wasser ist mit merklicher Kälteerzeugung verbunden.

Bei der Analyse desselben fand ich darin 8,41 und

8,77 Proc. Wasser, das schon bei 150° C. entweicht. Die trockne Substanz enthielt 31,57 Proc. Natron. Hiernach ist das Salz der Formel  $2(C^2H^3NaO^3) + H^2O$  gemäß zusammengesetzt.

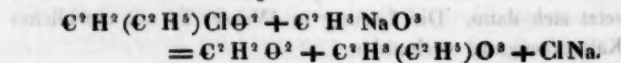
Wird das glycolsäure Natron aus Wasser krystallisirt, so enthält es im lufttrocknen Zustande noch einmal so viel Wasser. Bei 110 bis 130° C. verlor es 15,95 Proc. Wasser. Diesen Krystallen gebührt die Formel  $C^2H^3NaO^3 + H^2O$ .

Dieses glycolsäure Natron verwendete ich zu den Versuchen in vollkommen getrocknetem Zustande. Ich liefs es so auf Monochloressigsäurehydrat und auf Monochloressigsäureäther bei Temperaturen von 160° bis 200° C. einwirken.

Im ersteren Falle hatte sich keine Diglycolsäure aber neben glycolsäurem Natron Glycolid gebildet. Denn als die Masse mit kaltem Wasser gewaschen, der unlösliche Rückstand mit vielem Wasser gekocht und die kochende Flüssigkeit filtrirt wurde, setzte sie beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das alle Eigenschaften des Glycolid besafs. Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	40,72	41,38	2 C
Wasserstoff	3,70	3,45	2 H
Sauerstoff	55,58	55,17	2 O
	100.	100.	

Bei der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf glycolsäures Natron bei Gegenwart von Alkohol entsteht, wie ich schon früher angegeben habe <sup>1)</sup> Glycolsäureäther und Chlornatrium. Werden beide Körper ohne Alkoholzusatz im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so bildet sich Glycolid und Glycolsäureäther. Diglycolsäure konnte in dem Producte nicht gefunden werden. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Annalen Bd. 114, S. 448. \*

Nur einmal als ich Monochloressigsäureäther mit glycolsaurem Natron und nur wenig Alkohol im zugeschmelzten Rohr erhitzt hatte, war eine sehr kleine Menge Diglycolsäure gebildet worden, die ich an der Schwerlöslichkeit des Baryt- und sauren Ammoniaksalzes und an den Krystallen des letzteren erkannte.

Der Versuch, durch Einwirkung der Hitze auf ein Gemisch von Glycolid und Glycolsäurehydrat in der Weise Diglycolsäure zu erzeugen, wie es Wurtz gelungen ist, aus Aethylen und Glycol Diglycol zu erhalten, führte ebenfalls nicht zu einem günstigen Resultat.

Auch durch starkes Einkochen von glycolsaurem Natron mit überschüssigem Natronhydrat über freiem Feuer, bis alles Wasser verdunstet war, erhielt ich kein diglycolsaures Salz, wie auch durch Kochen von Glycolid mit Kalihydratlösung nur glycolsaures Kali gebildet wird.

Ein Versuch monochloressigsäures Natron mit glycolsaurem Natron gemischt zu erhitzen, führte ebenfalls zu keinem günstigen Resultat.

Das zu diesem Versuch dienende monochloressigsäure Natron war einfach durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellt worden. Die Lösung ward unter der Luftpumpe verdunstet, wobei keine deutliche Krystallisation eintrat. Als eine Probe des Salzes auf diese Weise vollkommen getrocknet war, wurde sie im Luftbade erhitzt. Sie erhielt sich vollkommen unverändert bei einer Temperatur, die  $100^{\circ}$  C. nicht ganz erreichte. Bei  $100^{\circ}$  C. aber oder etwas darüber schmolz sie, wurde braun, und blähte sich in Blasen auf. Unter  $100^{\circ}$  C. läßt sich das Salz aber vollkommen vom Wasser befreien, wie folgende Analysen lehren:

I. 0,3495 Grm. der bei  $100^{\circ}$  C. getrockneten Substanz hinterließen bei sehr schwachem Glöhen 0,1754 Grm. reinen Chlornatriums, entsprechend 50,19 Proc.

II. Aus ebenso behandelten 0,3682 Grm. erhielt ich 0,1837 Grm. oder 49,89 Proc. Chlornatrium.

In beiden Fällen war dieses Salz frei von kohlenisaurem Natron. Der Rechnung gemäß soll das wasserfreie monochloressigsaure Natron 50,28 Proc. Chlornatrium hinterlassen.

Dieses ganz wasserfreie Salz liefert, wenn es mit glycolsaurem Natron genau gemischt und bis 140, 160 oder 180° C. erhitzt wird, keine Diglycolsäure.

Ein anderer Versuch, durch höhere Temperatur glycolsaures Natron in diglycolsaures Salz umzuwandeln, gelang ebenfalls nicht, führte aber zu einigen nicht uninteressanten Beobachtungen, die deshalb hier kurz erwähnt werden sollen.

Das bei 100° C. sein Krystallwasser verlierende glycolsaure Natron fängt erst bei 210° C. an, etwas gelb zu werden. Bei 230° ist es geschmolzen und immer noch wenig gefärbt. Bei 260° C. wird es braun und nimmt langsam an Gewicht ab. Es entweicht dabei Kohlensäure und ein kaum sauer reagirendes Wasser, so wie ein gelbliches, brenzlich und entfernt dem Krausemünz- oder spanisch Hopfenöl ähnlich riechendes Oel destillirt ab.

In dem Rückstande in der Retorte kann neben viel unzersetzt Glycolsäure Oxalsäure und Kohlensäure leicht nachgewiesen werden, Diglycolsäure aber ist nicht darin enthalten. Scheidet man die Oxalsäure durch Chlorcalcium ab, filtrirt und dampft das Filtrat kochend ein, so setzt sich daraus ein in kochendem Wasser schwerer als in kaltem löslicher Niederschlag ab, den zu untersuchen von Interesse war, da er sich ähnlich wie äpfelsaurer Kalk verhielt.

Deshalb verwandelte ich ihn durch kohlenisaures Ammoniak in Ammoniaksalz und fällte die neutrale kochendheißse Lösung desselben mit kochender Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wobei ein theils amorpher, theils aus äußerst kleinen, feinen, mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag entstand. Bei Zersetzung dieses vor-

her a  
Verd  
erhal  
so ge  
konnt  
gelan  
Evide  
folger

Kohl  
Was  
Blei  
Sauer

I  
dafs  
säure  
C'  
Best  
erlau  
darin  
nich  
bis j  
zuse

bis  
gerin  
Säu  
steh  
gefä  
tion  
star  
auch  
ser  
gek  
Mel

her ausgewaschenen Salzes durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten wird die Säure in Form eines gelben Syrups erhalten. Die Menge derselben war bei meinen Versuchen so gering, daß ich nur wenige Versuche damit anstellen konnte. Ein krystallisirbares Kalksalz daraus zu gewinnen gelang nicht, und die Analyse des Bleisalzes brachte es zur Evidenz, daß die Säure nicht Aepfelsäure war. Sie lieferte folgende Resultate:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	22,83	22,51	22,70	14C
Wasserstoff	—	2,01	2,07	1,89	14H
Blei	55,63	55,80	55,77	55,96	4Pb
Sauerstoff	—	19,36	19,65	19,45	9O
		100	100	100.	

Diese Analysen können nur dazu dienen, darzuthun, daß die erhaltene Säure weder Aepfelsäure noch Diglycolsäure, sondern eine neue Säure seyn muß. Die Formel  $C^{14}H^{14}Pb^4O^9$  soll aber nur die relativen Mengen der Bestandtheile des analysirten Bleisalzes ausdrücken. Sie erlaubt keinen Rückschluß auf die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure, weil das Bleisalz gewiß noch nicht rein war. Mangel an Material, wie an Zeit hat mir bis jetzt nicht erlaubt, die Versuche mit dieser Säure fortzusetzen.

Beim Erhitzen des Hydrats der Glycolsäure auf 200 bis 240° C. bildet sich etwas Diglycolsäure, aber in zu geringer Menge, um diesen Umstand zur Darstellung der Säure nützen zu können. Bei anhaltenderem Erhitzen entsteht hierbei aber Glycolid, daß jedoch sehr dunkel braun gefärbt ist. Stellt man diesen Versuch in einem Destillationsapparat an, so entweicht ein saures Wasser, das sehr stark nach Dioxymethylen riecht, dessen Vorhandenseyn auch daran erkannt werden kann, daß, wenn dieses Wasser mit Barythydrat in geringem Ueberschuß versetzt und gekocht wird, an Stelle des Geruchs desselben, der nach Melasse auftritt.

Hiernach ist nicht zu zweifeln, daß bei der Erhitzung der Glycolsäure über 200° Dioxymethylen gebildet wird. Daher mag auch das Dioxymethylen seinen Ursprung genommen haben, welches ich <sup>1)</sup> bei der Destillation der Aethoxacetsäure erhielt. Dabei entsteht zunächst Aethoxacetsäureäther und Glycolsäure, die, wie wir nun wissen, bei der Kochhitze jener Säure (fast 200°) in Dioxymethylen übergehen kann. Sollte das Dioxymethylen nicht als der Aldehyd des näheren (typischen) Radikals der Glycolsäure angesehen werden können? Seine Formel würde dann seyn

$$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \\ \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$$

Bei der Sättigung dieser Dioxymethylen enthaltenden Flüssigkeit durch Barythydrat trübte sie sich und der weiße Niederschlag bestand aus diglycolsaurem Baryterde, welche durch kohlensaures Ammoniak in das charakteristische saure Ammoniak Salz verwandelt werden konnte.

Da die Monochloressigsäure auch durch bloßes Kochen mit Wasser zersetzt wird, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob bei dieser Zersetzung neben Glycolsäure auch Diglycolsäure entstehe. In den Produkten der Zersetzung fand sich jedoch diese Säure nicht, wohl aber reichlich Glycolsäure. Dampft man die mit Wasser gekochte Monochloressigsäure im Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der sich in Wasser nicht ganz löst. Das weiße Pulver, welches zurückbleibt ist Glycolid. Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	40,24	41,38 2 C
Wasserstoff	4,01	3,45 2 H
Sauerstoff	55,75	55,17 2 O
	100	100.

Zwar stimmt das Resultat der Analyse mit der Rechnung nicht vollkommen überein. Es scheint mir aber wahr-

1) Diese Ann. Bd. 114, S. 470.

scheinlich, daß die Substanz noch etwas Wasser enthielt, das in der Hitze einen Theil des Glycolids in Glycolsäurehydrat verwandelte.

Das Glycolid war in diesem Falle offenbar durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf Glycolsäurehydrat entstanden.

Mit der Thatsache, daß Diglycolsäure in saurer Flüssigkeit aus Monochloressigsäure nicht entsteht, scheint eine Beobachtung im Widerspruch, die ich gelegentlich machte, die mich aber schliesslich zu einer Methode geführt, die Diglycolsäure in reichlicheren Mengen darzustellen. Ich hatte nämlich durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine größere Menge in absolutem Alkohol gelöster Monochloressigsäure den Aether dieser Säure dargestellt, der aus der Flüssigkeit durch Wasser gefällt wurde. Die von dem Aether getrennte Flüssigkeit hatte ich im Wasserbade zur Trockne verdunstet und den nicht bedeutenden Rückstand, um glycolsäure Kalkerde darzustellen, mit Kalkhydrat gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit setzte aber beim Erkalten eine reichliche Menge der Krystalle des diglycolsäuren Kalks ab. Eine Probe des umkrystallisirten Kalksalzes gab nämlich in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen weissen Niederschlag, der sich in der Kochhitze nicht, wohl aber in überschüssigem Ammoniak löste und durch Kochen sich in dieser Lösung nicht schwärzte. Das glycolsäure Silberoxyd wird in nur schwach ammoniakalischer Lösung im Kochen zersetzt, so daß sich ein dunkler Silber Spiegel absetzt. Freilich, wenn die Menge des überschüssigen Ammoniaks groß ist, so bleibt, wie ich mich überzeugt habe, die Flüssigkeit auch klar. Die Krystalle des Kalksalzes verloren auf 180 bis 200° C. erhitzt 38,42 und 37,95 Proc. Wasser und enthielten 20,03 und 20,18 Proc. Kalk. Der Theorie nach enthalten sie 38,57 Proc. Wasser und 20 Proc. Kalk.

Die Bildung des diglycolsäuren Kalks bei dieser Gelegenheit konnte durch Einwirkung des Aethers auf das Hy-



drat der Monochloressigsäure, oder durch Zerlegung des Monochloressigsäureäthers durch Kochen mit Wasser geschehen seyn. Aber directe Versuche lehrten, dafs unter diesen Umständen keine Diglycolsäure entsteht. Im letzteren Falle wird der Aether allerdings zersetzt, aber in Alkohol und in Monochloressigsäure, die dann natürlich weiter in Glycolsäure und Salzsäure zerlegt wird. Im ersteren Falle dagegen war bei meinem Versuch aus der Monochloressigsäure der Aether derselben gebildet worden, so dafs durch Wasser mehr davon ausgeschieden wurde, als zu dem Versuche angewendet worden war.

Diese Versuche erklären also die Thatsache nicht, weshalb der Rückstand von der Monochloressigsäureätherbereitung durch Kochen mit Kalk eine so reichliche Krystallisation von diglycolsaurem Kalk lieferte. Sie waren aber so vielfach abgeändert, dafs fast keine andere Möglichkeit blieb, als dafs der Rückstand vor jener Aetherbereitung Monochloressigsäure gewesen und diese durch Kochen mit Kalk und vielem Wasser nicht in Glycolsäure, sondern in Diglycolsäure übergeführt werde.

Deshalb übergofs ich einige Grammen Monochloressigsäure in einem geräumigen Kolben mit vielem Wasser, übersättigte die Lösung mit Kalkhydrat und kochte sie so lange bis sie wieder sauer reagirte. Dann wurde wieder etwas Kalkhydrat hinzugefügt und diefs so lange wiederholt, bis die alkalische Reaction selbst nach längerem Kochen nicht mehr verschwand. Nun leitete ich durch die kochende vollkommen farblose Flüssigkeit Kohlensäure und filtrirte, nachdem der überschüssige Aetzkalk in kohlen sauren Kalk verwandelt war, kochend heifs. Beim Erkalten des Filtrats setzte sich eine reichliche Krystallisation von diglycolsau rem Kalk ab, der vollkommen ungefärbt war. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampfte ich im Wasserbade zur Trockne ein und erhitze den Rückstand mit absolutem Alkohol, um das Chlorcalcium auszuziehen. Sowohl diglycolsaure als glycolsaure Kalkerde ist in Alkohol unlöslich. Es entstand ein weifser Niederschlag, der auf einem Fil-

trum  
Wass  
beden  
gesch  
sie,  
stand

B  
säure  
verhä

D  
rer K  
36,36

Proc

D

Proc

erde

Subs

ser

Krys

zerfa

ser

ser (

klein

ring

V

Dars

der

Glyc

Ver

thod

chlo

welc

in r

weis

als

Ann

Po



trum gesammelt, gewaschen und gepresst und endlich aus Wasser umkrystallisirt wurde. Auch er lieferte noch eine bedeutende Menge diglycolsaurer Kalkerde. Als die davon geschiedene Flüssigkeit einige Zeit stehen blieb, erstarrte sie, und die nun ausgeschiedenen feinen Krystallchen bestanden aus glycolsaurer Kalkerde.

Bei der Einwirkung des Kalkhydrats auf Monochloressigsäure war also neben Diglycolsäure auch etwas, aber nur eine verhältnißmäßig sehr geringe Menge Glycolsäure gebildet.

Dafs das zuerst krystallisirte Salz wirklich diglycolsaurer Kalk war, geht daraus hervor, dafs es bei 180 bis 200° C. 36,36 Proc. Wasser verlor und dafs das trockne Salz 23,29 Proc. Calcium enthielt.

Die wasserfreie diglycolsäure Kalkerde enthält 23,26 Proc. Calcium. In der krystallisirten diglycolsäuren Kalkerde sind zwar 38,5 Proc. Wasser, allein die analysirte Substanz enthielt sicher eine kleine Menge eines an Wasser ärmeren Salzes. Denn kocht man die nadelförmigen Krystalle des diglycolsäuren Kalks mit wenig Wasser, so zerfallen sie zu einem Pulver. Dieses entschieden an Wasser ärmere Salz war ohne Zweifel dem sechs Moleküle Wasser ( $H^2O$ ) enthaltenden in Nadeln krystallisirten Salz in kleiner Menge beigemischt, und daher der etwas zu gering gefundene Wassergehalt.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, eine Methode der Darstellung der Diglycolsäure aufzufinden, durch welche der Nachweis geliefert würde, dafs diese Säure zwei Atome Glycolyl enthält, so sind die vielen deshalb angestellten Versuche doch Veranlassung gewesen, dafs ich eine Methode fand, durch welche fast die ganze Menge der Monochloressigsäure in Diglycolsäure übergeführt wird, durch welche es also gelingt, diese Säure auf sehr einfache Weise in reichlicher Menge darzustellen. Den erst erwähnten Beweis zu führen, ist aber auch deshalb minder erforderlich, als Wurtz's Methode der Darstellung dieser Säure, jene Annahme zur Genüge rechtfertigt.

# V. *Mineralogische Mittheilungen;* *von Dr. G. vom Rath in Bonn.*

Fortsetzung I (s. d. Ann. Bd. CXIII S. 425).

## 3. Ueber den Titanit vom Laacher See.

Die trachytischen Lesesteine, welche vorzugsweise am westlichen sowie am nördlichen Ufer des in Betreff seiner Entstehung noch immer räthselhaften Laacher Sees umherliegen, beherbergen, wie bekannt, Titanitkrystalle, die trotz ihrer meist nur sehr unbedeutenden Gröfse durch die schöne weingelbe Farbe leicht ins Auge fallen. Gewöhnlich sind die Krystalle in der entweder körnig krystallinischen oder dichten, bimsteinähnlichen Masse jener kugeligen Trachytblöcke eingewachsen. In diesem Falle bieten sie nichts Unterscheidendes von denjenigen Titaniten dar, welche in den alten und neuen eruptiven Gesteinen — so auch als ein nicht seltener Gemengtheil gewisser Trachytblöcke im Conglomerat des Siebengebirges, im Drachenfelder Gestein sowie im Phonolith des Selbergs, zwischen Adenau und Kelberg (dem einzigen echten Phonolith in den Preussischen Rheinlanden) — vorkommen. Die zuweilen so grofskrystallinische Ausbildung der Laacher Trachyte bringt es mit sich, dafs die einzelnen wohl ausgebildeten Gemengtheile nicht vollkommen an einander schliessen, sondern kleine Hohlräume, oft wahre Drusen zwischen sich lassen. So wird dem Titanit die Möglichkeit geboten, in aufgewachsenen Krystallen zu erscheinen. Auch in diesem Falle sieht man häufig die gewöhnliche Form des syenitischen oder eigentlichen Titanits: mehr oder weniger prismatisch ausgedehnte Krystalle, deren vordere Prismenkante  $\frac{n}{n'}$   $136^{\circ} 6'$  (nach G. Rose's Messungen) misst, deren Zuspitzung theils durch das Prisma  $r$  ( $\frac{r}{r'} = 113^{\circ} 30'$ ) und die Fläche  $P$ , theils durch die Fläche  $y$  gebildet wird. Diese Krystalle zeigen

bald das Prisma  $n$  sehr ausgebildet, bald mit demselben die Flächen  $r$  im Gleichgewicht (wie Fig. 1a und b Taf. IV darstellt), sind theils mit einem Ende aufgewachsen, theils schweben sie, nur an einem Punkte befestigt, gleichsam frei im Raume. Man sieht dann den Krystall ringsum, an den beiden Enden gleichmäßig, ausgebildet. Unter den aufgewachsenen Titaniten sieht man indeß auch Prismen, deren Kante sich schon bei oberflächlicher Betrachtung als weniger stumpf verräth im Vergleich zum Prisma  $n$ . Die genauere Untersuchung dieser meist sehr kleinen Krystalle liefs sie als Zwillinge erkennen, welche schon um deswillen Interesse verdienen, weil der eigentliche Titanit bisher so selten (zu Arendal) in Zwillingen bekannt geworden ist. Am Titanit von Laach wurden folgende Flächen beobachtet:

## Formeln mit Bezug

auf G. Rose's Axen	auf Naumann's Grundform
$l = (\frac{1}{3} a : b : \infty c)$	$(a : b : \infty c), \quad \infty P$
$q = (b : \infty a : \infty c)$	$(b : \infty a : \infty c), \quad \infty P \infty$
$P = (a' : c : \infty b)$	$(c : \infty a : \infty b), \quad 0P$
$r = (a' : \frac{1}{6} b : c)$	$(b : c : \infty a), \quad (P \infty)$
$v = (\frac{1}{12} a' : c : \infty b)$	$(a' : c : \infty b), \quad - P \infty$
$t = (\frac{1}{12} a' : \frac{1}{12} b : c)$	$(a' : \frac{1}{2} b : c), \quad -(2 P 2)$
$y = (\frac{1}{12} a : c : \infty b)$	$(a : c : \infty b), \quad + P \infty$
$n = (\frac{1}{3} a : \frac{1}{4} b : c)$	$(a : \frac{1}{2} b : \frac{1}{3} c), \quad +(2 P 2)$

Diese acht Formen und Flächen treten sowohl an den einfachen als auch an den Zwillingkrystallen auf. Die Laacher Titanitzwillinge sind zwar nach demselben Gesetze (Zwillingsebene  $P$ ) gebildet wie die Sphezwillinge der Alpen (Quenstedt, Mineralogie 1855 S. 301, sagt irrig: Die Alpinischen Krystalle bilden »immer« Zwillinge), doch ihre Ausbildung ist wesentlich verschieden.

Die alpinen Zwillinge<sup>1)</sup> mit der Zwillingsebene  $P$  erscheinen häufig gekreuzt, d. h. sie begrenzen sich sowohl

1) Vergleiche die Fig. 13 Taf. IV in G. Rose's Dissertation von 1820: *De Sphenis atque Titanitae systemate crystallino* oder Leonhard's Taschenbuch von 1822 S. 393.

mit  $P$ , als auch mit einer auf  $P$  verticalen, der Axe  $b$  parallelen Fläche (welche als Krystallfläche auf Rose's Axen bezogen, die Formel  $(\frac{1}{117}a : c : \infty b)$  erhalten würde). Denkt man diese Durchkreuzungszwillinge getheilt durch die letztere Begränzungsfläche, so entspricht jede der so erhaltenen Zwillingshälften einem Laacher Zwillinge (s. Fig. 2a und b Taf. IV). Diese Titanite haben zuweilen ein ganz symmetrisches, rhombisches Ansehen, da zu den hier als Prismenflächen ausgedehnten  $r P q$  nebst  $\underline{r P q}$  in der Endigung  $v t l$  nebst  $\underline{v t l}$  erscheinen. Hier theilt die Zwillingsgränze den Krystall in zwei gleiche Hälften. Diefs ist indess nicht der gewöhnliche Fall; vielmehr sieht man häufiger das eine Individuum vor dem andern überwiegen (s. Fig. 3a und b Taf. IV). Jenes vermag alsdann noch die Flächen  $y$  und  $\underline{n}$  auszubilden; die Zwillingsgränze verräth sich an der Oberfläche durch die einspringenden Kanten  $\frac{n}{l}$ ; sie geht nicht mehr in der Mitte der (stets äußerst schmalen) Längsfläche ( $q q$ ) oder in der scharfen Prismenkante  $\frac{r}{r}$  hinab, sondern verläuft mehr oder weniger unregelmässig über die Prismenflächen. Die Laacher Titanitzwillinge sind nun stets mit einem Ende (also abweichend von den mit ihnen zugleich vorkommenden einfachen Krystallen) und zwar stets mit demselben aufgewachsen, so dass man niemals die einspringenden Kanten  $\frac{l}{l}$  oder die ausspringende  $\frac{y}{y}$  zu sehen bekommt. Es zeigt sich also hier eine gewisse Analogie mit den durch einen Schnitt senkrecht zu  $P$  erhaltenen Hälften eines Durchkreuzungszwillinges von Sphen. Jede dieser Hälften würde die scheinbar rhombische Zuspitzung ( $l l$ ) und die einspringende Kante  $\frac{y}{y}$  darbieten.

Da die Laacher Titanite zuweilen sehr glänzende Flächen zeigen, und angewachsene eigentliche Titanite, so selten sind, so habe ich an demselben drei Kantenwinkel mit der für mich erreichbaren Genauigkeit bestimmt.

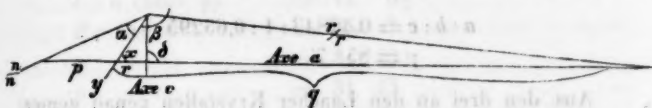
Es ergaben sich die Neigungen von  
 $n : n = 136^\circ 18'$  (Mittel aus den Messungen von 11 Kan-  
 ten, deren größte Differenz unter ein-  
 ander  $= 10'$ )

$r : r = 113^\circ 51'$  (10 Kanten, Differenz  $14'$ )

$n : r = 152^\circ 57'$  (10 Kanten, Differenz  $10'$ ).

Aus diesen drei Winkeln <sup>1)</sup> bestimmen sich die Axen,  
 auf welche Rose den Titanit bezogen:

- 1) Jene drei Winkel sind für die Berechnung nicht allzu bequem, doch  
 waren sie an den Krystallen am schärfsten zu messen. Zunächst ermit-  
 telt man die Neigung der Kante  $\frac{n}{n}$  zur Kante  $\frac{r}{r}$  ( $= 152^\circ 7'$ ), dann  
 die Neigung der Fläche  $y$  zur Kante  $\frac{n}{n}$  ( $= 147^\circ 42'$ ), unter Berücksich-  
 tigung, daß  $y$  in der Zone  $r : n$  liegt. Die folgende Figur stelle die



Axen  $a$  und  $c$ , die Kanten  $\frac{n}{n}$  und  $\frac{r}{r}$ , sowie den Durchschnitt der Flä-  
 che  $y$  mit der Symmetrieebene dar. Bekannt sind die Winkel  $\alpha$  — ein-  
 geschlossen von den Linien  $\frac{n}{n}$  und  $y$  —  $= 32^\circ 18'$ , und  $\beta$  — einge-  
 schlossen von  $\frac{r}{r}$  und  $y$  —  $= 119^\circ 49'$ , und außerdem das Verhältniß

der Axenschnitte  $a'$ ,  $\frac{1}{17} a$ ,  $\frac{1}{3} a$ , welche die Kante  $\frac{r}{r}$ , die Fläche  $y$ , die  
 Kante  $\frac{n}{n}$  von der Axe  $a$  schneiden, das Verhältniß der Entfernungen  
 $q : r : p$  ist demgemäß  $= 1 + \frac{1}{17} : \frac{1}{17} : \frac{1}{3} = 90 : 5 : 12$ . Bezeich-  
 net nun  $\angle x$  die Neigung der Fläche  $y$  zur Axe  $a$ , und setzen wir  
 $\frac{\tan \alpha}{\tan \beta} \cdot \frac{q}{p} = U$  ( $= -2,7172$ ), so ist  $\tan x = \frac{\tan \alpha}{1 - U} \cdot \frac{p + q}{p}$ , woraus  
 folgt  $x$  ( $= 55^\circ 19\frac{1}{4}'$ ). Bezeichnet  $\angle \delta$  die Neigung der Axen  $a$  und  $c$ ,  
 oben, und setzt man  $\frac{\sin \alpha}{\sin (x - \alpha)} \cdot \frac{r}{p} = W$  ( $= 0,56924$ ), so ist  $\cot \delta$   
 $= \frac{\cos x - W}{\sin x}$ , woraus  $\delta = 90^\circ 1' 20''$ .

In Quenstedt's Handb. d Mineralogie S. 300 werden für den  
 Titanit die Rose'schen Axen beibehalten, doch eine Abweichung der

$$a \text{ (Längsaxe)} : b \text{ (Queraxe)} : c \text{ (Verticalaxe)} \\ = 1,28077 : 1 : 0,10893.$$

Die Axe  $a$  neigt sich unmerkbar nach hinten (gegen  $P$ ) hinab, so daß sie mit  $c$  vorne oben den Winkel

$$89^\circ 58' 40''$$

einschließt. Die Abweichung von rechtwinkligen Axen liegt also hier innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. G. Rose legte für den Titanit rechtwinklige Axen zu Grunde

$$a : b : c = \sqrt{136.9} : \sqrt{11.68} : 3 \\ = 1,27920 : 1 : 0,10969.$$

Berechnet man aus den Winkeln des Laacher Titanits die Naumann'schen Axen, so ergibt sich

$$a : b : c = 0,42843 : 1 : 0,65295 \\ \gamma = 85^\circ 7'.$$

Aus den drei an den Laacher Krystallen genau gemessenen Neigungen  $\frac{n}{n}$ ,  $\frac{r}{r}$ ,  $\frac{n}{r}$  lassen sich folgende Kantwinkel ableiten, denen zur Seite einige ein Mal zum Theil nur annähernd gemessene Neigungen folgen:

Axen  $a$  und  $c$  vom rechten Winkel auf 7 Min. berechnet. Damit hat es indeß seine eigene Bewandniß. Quenstedt will aus drei Kantwinkeln die Axenschiefe berechnen, begeht indeß dabei den Irrthum statt gemessener Winkel solche einzuführen, welche Rose unter *Voraussetzung rechtwinkliger Axen* aus den Wurzelwerthen  $\sqrt{136.9} : \sqrt{11.68} : 3$  berechnet hatte; er rechnet also gleichsam im Zirkel Daß dieser Zirkel nicht genau schließt, sondern eine Differenz von 7' (Axenschiefe!) ergibt, hat seinen Grund in einem Druckfehler der Rose'schen Winkeltabelle, a. a. O. S. 25. Für die Neigung von  $P : l$  müßte stehen  $94^\circ 30'$  statt  $94^\circ 38'$ . Aus letzterem Werthe berechnet Quenstedt die Neigung von  $P : \text{Axe } c = 84^\circ 58'$ , wobei er fix bemerkt: »Rose giebt fälschlich  $85^\circ 6'$  an.« In der That ist der Irrthum auf Quenstedt's

Seite; denn  $\tan 85^\circ 6' = \frac{\sqrt{136.9}}{3} = \frac{\text{Axe } a}{\text{Axe } c}$ , also Rose's Berechnung der Neigung von  $P : \text{Axe } c$  richtig.

	Berechnet.	Gemessen.
$r : P$	$= 146^{\circ} 55\frac{1}{2}'$	
$r : t$	$= 136 \quad 9\frac{1}{2}$	$135^{\circ} 58'$
$n : P$	$= 145 \quad 7$	
$n : y$	$= 141 \quad 40\frac{1}{2}$	$141 \quad 40$
$n : r$	$= 61 \quad 2\frac{1}{2}$	
$y : t$	$= 109 \quad 13$	$109 \quad 6$
$y : o$	$= 113 \quad 33$	$113 \quad 37$
$o : t$	$= 145 \quad 29$	$145 \quad 30$
$o : P$	$= 126 \quad 38$	
$o : r$	$= 120 \quad 0$	$119 \quad 54$
$o : l$	$= 141 \quad 27$	$141 \quad 29$
$l : l$	$= 133 \quad 46$	$134 \quad 0$
$l : t$	$= 150 \quad 6$	$150 \quad 0$
$t : n$	$= 163 \quad 10$	
$t : n$ (über $y$ )	$= 71 \quad 3\frac{1}{2}$	
$P : \text{Axe } c$	$= 85 \quad 7$	
$y : \text{ " " }$	$= 34 \quad 42$	
$o : \text{ " " }$	$= 31 \quad 45$	
$o : P$	$= 126 \quad 38$	
$r : \text{Axenebene } (bc)$	$= 85 \quad 54\frac{1}{2}$	

## Am Zwilling:

$l : l$	$= 171^{\circ} \quad 1'$	
$o : y$	$= 173 \quad 11$	$173\frac{1}{2}^{\circ}$
$o : o$	$= 106 \quad 44$	$107$
$l : n$ (einspringend)	$= 133 \quad 18\frac{1}{2}$	

In Bezug auf die Ausbildung der Krystalle ist noch zu erwähnen, daß die Längsfläche oft fehlt, oder nur äußerst schmal erscheint, daß an den Zwillingen die Schiefendfläche  $o$  regelmäßig auftritt und meist ziemlich ausgedehnt, während dieselbe Fläche an den einfachen Krystallen entweder fehlt oder nur als eine sehr schmale Abstumpfung der Kante  $\frac{y}{P}$  erscheint. Die symmetrisch ausgebildeten Zwillinge zeigen als herrschende Flächen der Endigung entweder die zu einem sehr stumpfen Octaëder zusammensto-

fsenden  $ll$ , oder es fehlen diese, und die octaëdrische Zuspitzung entsteht durch die herrschenden Flächen  $tt$ , zu denen  $vv$  hinzutreten.

In den wesentlich aus Sanidin bestehenden Laacher Trachyt-Blöcken ist der Titanit vorzugsweise begleitet von Magneteisen, Häüyn, Nosean, Sodalith, Augit, Hornblende, Apatit. Einzelne Blöcke sind zu fast gleichen Theilen gemengt aus weißem Sanidin, blauem Häüyn, gelbem Titanit, wodurch ein dem Auge sehr wohlgefälliges Gestein gebildet wird. In Drusen jener Blöcke, welche wesentlich aus Sanidin und Augit bestehen, sieht man den Titanit gewöhnlich auf Augit und auf Magneteisen aufgewachsen, doch auch das Magneteisen auf dem Titanit. Auch jene wesentlich aus Sanidin und grauem Nosean bestehenden Blöcke enthalten zuweilen in reichlicher Menge Titanit.

Der Magneteisensand von Laach enthält neben vorherrschendem Magneteisen, Sanidin, Titanit und Häüyn, derjenige vom Langenberge im Siebengebirge Sanidin und Titanit. Nose, welcher den Titanit in den Laacher Sanidin-Gesteinen auffand, nannte denselben Spinellan, Fleuriau de Bellevue gab ihm dem Namen Semelin.

Bekanntlich kommt der Titanit auch in den vesuvischen Auswürflingen vor, und zwar, nach einem mir vorliegenden Stücke zu urtheilen, in den mit Mejonitkrystallen ausgekleideten Drusen des dolomitischen Kalksteins. Die weingelben, sehr kleinen Titanite zeigen die Form der einfachen Krystalle von Laach, sind auf den Mejoniten aufgewachsen.

#### 4. Epidot aus dem Zillerthal.

Der Epidot hat seit Häüyn in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Krystallographen auf sich gezogen. Während Häüyn den Epidot vertical stellte nach der Richtung, in welcher seine Krystalle prismatisch ausgedehnt zu seyn pflegen, worin ihm Dufrénoy auch noch in der zweiten Auflage seiner *Traité de Minéralogie* (1856) treu bleibt, zeigte Weiss (1819) dafs das System des Epidots als ein



echt monoklines erscheine, wenn die Krystalle mit ihrer vorherrschenden Längenrichtung parallel der Queraxe gestellt würden. Er wendete die Krystalle so, daß  $M$  die deutlichste Spaltungsrichtung, zu einer hintern schiefen Endfläche,  $T$ , die weniger deutliche Spaltungsrichtung, zu einer vordern steilern Endfläche und  $r$  zur Querfläche wurde. An dieser Stellung hat auch G. Rose bisher festgehalten<sup>1)</sup>. Mohs und Haidinger, welche (1824) die Kenntniß des Epidot-Systems mit vielen neuen Flächen vermehrten, führten eine neue Stellung ein, in welcher  $M$  zur Querfläche,  $T$  zu einer hintern,  $r$  zu einer vordern Endfläche wird. Diese Stellung empfahl sich ihnen dadurch, daß nun die Fläche  $l$ , welche gegen  $M$  fast unter einem rechten Winkel geneigt ist, zur Basis, — Ebene der Längs- und Queraxe —, wird. Naumann macht zwar in seinem Lehrb. d. Min. (1828) die Bemerkung, es erscheine wegen der Zwillingbildung und der Analogie mit Pyroxen und Amphibol vortheilhaft, die Krystalle so aufrecht zu stellen, daß  $M$  zur basischen Fläche,  $T$  zur Querfläche werde, hält aber trotzdem auch in der neuen Ausgabe seiner El. der. Min. 1859 an der von Mohs und Haidinger gewählten Stellung fest.

Ein weiterer Fortschritt in der Kenntniß des Epidot-Systems geschah durch Marignac (1847) — *Bibliothèque universelle de Genève et Archives des Sciences physiques et naturelles. Quatrième Série. 2me année Nro. 14, p. 148* —, welcher eine große Zahl neuer Flächen bestimmte, und den Krystallen jene von Naumann angedeutete Stellung gab. Hessenberg beschrieb in seinen Notizen (1858) mehrere neue Flächen, indem er die Mohs'sche Stellung der Krystalle wählte. 1859 erschien (Sitzungsber. d. K. Ak. d. Wiss. math.-naturwiss. Kl. Bd. 34, S. 450) die wichtige Abhandlung von V. v. Zepharovich, welche alle bis dahin bekannten Flächen, nebst zwei von ihm am Epidot neu

1) Doch äußert sich Derselbe in einer gütigen brieflichen Mittheilung vom 15. Januar dahin, daß er mit derjenigen Stellung, welche Marignac dem Epidot gegeben, einverstanden sey.

aufgefundene, berechnet und ordnet. Auch Zepharovich nimmt die Stellung der Krystalle nach Mohs an, indem er bemerkt, daß man von derselben, aufser wenn besondere Gründe für eine Neuerung sprächen, um das Verständniß und die Vergleichung nicht unnöthig zu erschweren, nicht abweichen sollte. Wenn nichtsdestoweniger v. Kokscharow (1858) — Materialien zur Min. Rußlands Bd. III — zu Marignac's Stellung zurückkehrt, so wurde er dazu bewogen durch zwei Thatsachen: die Ausbildung der mit dem Epidot isomorphen Orthit-Krystalle, für welche unbedingt nur Eine Stellung naturgemäfs ist, und zwar die von Marignac für den Epidot vorgeschlagene, — dann die Zwillingsbildung des Epidots, welche, wenn man das Mineral mit Marignac betrachtet, dem häufigsten Gesetze monokliner Systeme entspricht. Diese beiden Thatsachen scheinen mir für die Stellung des Epidots entscheidend zu seyn. Außerdem entspricht auch die deutlichste Spaltungsrichtung des Epidots in dieser Stellung der vollkommenen Spaltungsfläche des Feldspaths. Kokscharow's ausführliche Abhandlung (S. 268 bis 343) giebt nicht nur 9 neue Flächen und Flächenpaare, sondern auch die genauesten Winkelmessungen, sowie besonders dankenswerthe umfassende Berechnungen sämmtlicher bekannter Epidot-Formen. Es sind (unberücksichtigt bleibt ein Flächenpaar ( $\gamma\frac{1}{2}$ ) Marignac's, für welches sich keine einfachen Axenschnitte berechnen lassen) 33 Flächenpaare (Hemipyramiden, Klinodomen und Prismen) und 19 Einzelflächen (Hemidomen und Pinakoide).

Zu dieser Fülle von Flächen fügte G. Rose (1859) — Zeitschrift d. d. geol. Ges. Bd. XI, 470 — noch ein Flächenpaar aus der Zone  $T:z$ , welches er an Epidot-Formen, die in ein Gemenge von Talk und Eisenglimmer umgeändert und durch Dr. Chr. Heufser aus Brasilien ihm übersandt waren, beobachtete.

An einem Krystall aus dem Zillerthale aus der Sammlung des Hrn. Dr. A. Krantz fand ich zwei neue Flächenpaare  $\delta$  und  $\zeta$ , deren Zeichen unter Zugrundelegung von

Kok  
paar

I  
tern  
die  
siche  
Zon

$\frac{1}{3}a'$

+

Fläc

Ein  
füll

(Bd  
pos

di

»

»

»

»

»

1)

2)

Kokscharow's Grundform, gebildet durch die Flächenpaare  $n$  und  $d$ , sind:

$$\delta = (a' : \frac{1}{3} b : c), \quad + 4P4$$

$$\zeta = (\frac{1}{3} a' : \frac{1}{2} b : c)^1) + 5P^2$$

Das Flächenpaar  $\delta$  gehört in die Diagonalzone der hinten Schiefendfläche  $r$  und außerdem, wie ein Blick auf die Linearprojection Fig. 4 Taf. IV (ausgeführt auf die basische Fläche  $M$ , Ebene der Axen  $a$ ,  $b$ ), lehrt, in die beiden Zonen:

$$\begin{array}{ccccccc} f & : & q & \text{und} & g & : & z & : & w \\ \frac{1}{3} a' : c : \infty b & (\frac{1}{2} a' : \frac{1}{2} b : c) & (\frac{1}{3} a : c : \infty b) & (a : b : \infty c) & (\frac{1}{2} a : b : c) \\ + 3P\infty & + 2P & - 3P\infty & \infty P & - 2P2 \end{array}$$

Aus der Diagonalzone von  $r$  waren bereits folgende Flächenpaare bekannt

$$\alpha = (a' : 2b : c), \quad + P2; \quad X = 54^\circ 40' 49''^2)$$

$$n = (a' : b : c), \quad + P; \quad " = 35^\circ 12' 34''^2)$$

$$(a' : \frac{1}{2} b : c), \quad + (2P2); \quad " = 19^\circ 26' 5''^2)$$

$$(a' : \frac{1}{3} b : c), \quad + (5P5); \quad " = 8^\circ 2' 0''^2)$$

$$(a' : \frac{1}{6} b : c), \quad + (6P6); \quad " = 6^\circ 42' 28''^2)$$

Eine der Lücken dieser Reihe wird also durch  $\delta$  ausgefüllt.

Vervollständigen wir nun Kokscharow's Tabellen (Bd. III, S. 297 bis 307) in Betreff des Flächenpaars (der positiven Hemipyramide)  $\delta$ , indem wir bezeichnen,

die Neigung der Fläche  $\delta$  zur Symmetrie-Ebene mit  $X$

" " " " " " Axenebene  $bc$  "  $Y$

" " " " " " Basis (Axenebene  $ab$ ) "  $Z$

" " " schiefen Kante  $\frac{\delta}{\delta}$  zur Verticalaxe "  $\mu$

" " " " " " " " Axe  $a$  "  $\nu$

1) In den obigen Formeln bezeichnet  $a$  die Längs-,  $b$  die Quer-,  $c$  die Verticalaxe, gemäß der Axen-Benennung des Begründers der Zonenlehre. Leider hat v. Kokscharow die Buchstaben vertauscht. Die dem monoklinen Octaëder (gebildet durch die Flächenpaare  $n$  und  $d$ ) zu Grunde gelegten Axen verhalten sich nach Kokscharow's Messungen.

$$a : b : c = 1 : 0,63262 : 1,14234$$

$$1,58073 : 1 : 1,80573$$

$$\gamma \text{ (Winkel der Axen } a \text{ und } c, \text{ vorne)} = 64^\circ 36' 0''.$$

2) Nach den Berechnungen v. Kokscharow's,

die Neigung der Verticalaxe zur Kante, welche  $\delta$  mit der Axenebene  $ac$  bildet mit  $\rho$

„ „ „ Axe  $a$  zur Kante, welche  $\delta$  mit der Axenebene  $bc$  bildet mit  $\sigma$

so ergibt sich nach Kokscharow's Fundamental-Winkeln

$$X = 10^{\circ} 0' 18'', \quad Y = 83^{\circ} 49' 11'', \quad Z = 85^{\circ} 35' 43'' \\ \mu = 51^{\circ} 42', \quad \nu = 63^{\circ} 42', \quad \rho = 7^{\circ} 52' 57'', \quad \sigma = 8^{\circ} 59' 14''.$$

Das Flächenpaar  $\zeta$  gehört in die Diagonalzone einer bisher noch nicht aufgefundenen Schiefendfläche, es kann bestimmt werden durch die beiden Zonen:

$$\begin{array}{ccc} q & : & T \\ (\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b : c) & (a : \infty b : \infty c) \\ + 2P & \infty P \infty \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} r & : & u & : & d & : & k \\ (a' : c : \infty b) & (a : 2b' : \infty c) & (a : b' : c) & (2b' : c : \infty a) \\ + P \infty & \infty P 2 & - P & \frac{1}{2} P \infty \end{array}$$

Für  $\zeta$  ist außerdem erwähnenswerth die Zone:

$$\begin{array}{ccc} f & : & z & : & y \\ (\frac{1}{3}a' : c : \infty b) & (a : b' : \infty c) & (\frac{1}{2}a' : b' : c) \\ + 3P \infty & \infty P & + 2P 2 \end{array}$$

Für  $\zeta$  berechnet sich:

$$X = 58^{\circ} 40' 22'', \quad Y = 32^{\circ} 39' 0,5'', \quad Z = 103^{\circ} 21' 27'' \\ \mu = 9^{\circ} 42' 11'', \quad \nu = 105^{\circ} 41' 49'', \quad \rho = 15^{\circ} 28' 28'' \\ \sigma = 57^{\circ} 41' 44'',$$

Beide neue Flächenpaare gehören der hinteren Seite des Epidots an, — sind positive Hemipyramiden —, deren Zahl nun 19 beträgt, während Flächenpaare der vordern Seite — negative Hemipyramiden — nur 8 bekannt sind.

Es wurden folgende Neigungen

	gemessen	berechnet
$\delta : n$	$= 154^{\circ} 55'$	$154^{\circ} 47' 44''$
$\delta : T$	$= 96^{\circ} 20'$	$96^{\circ} 10' 49''$
$\delta : M$	$= 94^{\circ} 10'$	$94^{\circ} 24' 17''$
$\zeta : T$	$= 147^{\circ} 25'$	$147^{\circ} 20' 0,5''$
$\zeta : M$	$= 103^{\circ} 30'$	$103^{\circ} 21' 27''$

Die Beschaffenheit der Flächen  $\delta$  und  $\zeta$  machte ganz genaue Messungen unmöglich.

Da in der Krystallographie Nichts so sehr Bedürfnis ist als Uebereinstimmung in der Wahl der Axen und in der krystallographischen Sprache, so habe ich geglaubt Kokscharow's Axenwahl beibehalten zu müssen, zumal da sie den Vorzug einfacher Flächenzeichen gewährt. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass jenes Forschers genaue Messungen sich auf nahe rechtwinkliche Axen beziehen lassen, nämlich

$$a : b : c = 1,42793 : 1 : 0,22572.$$

Die Abweichung vom rechten Winkel beträgt nur  $0^\circ 2' 7''$ , und es liegt der stumpfe Axenwinkel oben auf der Seite von  $M$ . Für diese Axen werden die Zeichen der neuen Flächen

$$\delta = \frac{1}{3} a' : \frac{1}{\pi^2} b : c$$

$$\zeta = \frac{1}{3^3} a' : \frac{1}{16} b : c^1).$$

Der Epidot-Krystalle aus dem Zillertale wurde zuerst Erwähnung gethan durch Liebener und Vorhauser in ihren »Mineralien Tyrols«, gemäß deren Angabe die Epidote sich auf Klüften im Chloritschiefer am Rothenkopf und Schwarzenstein finden.

V. Zepharovich in seiner erwähnten Abhandlung führt am Zillertaler Epidot folgende Flächen auf:

$$\begin{aligned} M &= (c : \infty a : \infty b), 0P; & r &= (a' : c : \infty b), +P\infty; \\ e &= (a : c : \infty b), -P\infty; & l &= (\frac{1}{2}a : c : \infty b), +2P\infty; \\ f &= (\frac{1}{3}a' : c : \infty b), +3P\infty; & s &= (\frac{3}{2}a' : c : \infty b), +\frac{2}{3}P\infty; \\ i &= (2a' : c : \infty b), +\frac{1}{2}P\infty; & T &= (a : \infty b : \infty c), \infty P\infty; \\ n &= (a' : b : c), +P; & q &= (a' : \frac{1}{2}b : c), +2P; \\ d &= (a : b : c), -P; & o &= (b : c : \infty a), (P\infty); \\ z &= (a : b : \infty c), \infty P.^2) \end{aligned}$$

- 1) Auf die obigen rechtwinkligen Axen bezogen, ergeben sich folgende Zeichen:

$$\begin{aligned} M &= (\frac{1}{3}a : c : \infty b), & r &= (\frac{1}{3}a' : c : \infty b), & e &= (\frac{1}{11}a : c : \infty b), \\ l &= (\frac{1}{13}a' : c : \infty b), & z &= (a : b : \infty c), & u &= (\frac{1}{2}a : b : \infty c), \\ o &= (\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}b : c), & k &= (\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}b : c), & n &= (\frac{1}{3}a' : \frac{1}{8}b : c), \\ d &= (\frac{1}{11}a : \frac{1}{4}b : c), & q &= (\frac{1}{13}a' : \frac{1}{8}b : c). \end{aligned}$$

- 2) Zepharovich (l. c. S. 488) erwähnt auch eines Krystalls mit ein-

Außer diesen und den beiden neuen Flächen  $\delta$  und  $\zeta$  beobachtete ich an den Zillerthaler Krystallen:

$$P = (b : \infty a : \infty c), (\infty P \infty); \quad u = (a : 2b : \infty c), \infty P 2;$$

$$k = (2b : c : \infty c), (\frac{1}{2} P \infty); \quad b = (\frac{3}{2} a' : b : c), + (P \frac{3}{2});$$

$$\text{endlich} \quad (a' : \frac{1}{3} b : c) + (5 P 5)$$

welche Flächen indess hier stets nur von geringer Breiten-Ausdehnung sind.

Die Fig. 5a Taf. IV '1) zeigt den Krystall mit den neuen Flächen in schiefer, die Fig. 5b Taf. IV in gerader Projection auf die Horizontalebene, Ebene senkrecht zur Axe  $c$ . Die Figuren sind insofern ideal, als ich die Flächen  $\delta$  und  $\zeta$  nur an einem Zwillingkrystall auftreten sah (einfache Krystalle scheinen im Zillerthal selten zu seyn). Auch fügte ich der Zeichnung die Flächen  $k$ ,  $d$ ,  $u$  hinzu, welche an diesem Krystalle nicht erschienen, damit bei Betrachtung der Figuren die Flächen sogleich in ihrer schönen Zonenverbindung ins Auge fallen. Die Epidotzwillinge vom Zillerthale sind theils nach der gewöhnlichen Weise gebildet, theils von einer eigenthümlichen Ausbildung, welche, soweit mir bekannt, an keinem andern Orte bisher beobachtet wurde. Es sind Durchkreuzungszwillinge (von deren Beschaffenheit die Fig. 6 Taf. IV eine Anschauung giebt), deren Individuen sich begrenzen, nicht nur mit der Zwillingsebene, parallel  $T$ , sondern auch mit einer Ebene, senkrecht zur Axe  $c$ ?).

geschobenen Zwillinglamellen — Zwillingsebene  $T$  —, den Fig. 5 Taf. II darstellen soll, und fügt hinzu: »an dem Krystalle Fig. 6 sind zwei gleich ausgebildete *Individuen* in paralleler Stellung mit den Pinakoidflächen  $(101) [M]$  verwachsen. Man könnte glauben, daß hier von einer Zwillingbildung — parallel  $M$  — die Rede sey. So weit man indess aus der Figur schließen kann, ist es nur eine Unterbrechung im VVachsthum. Krystall-Hälften in gleicher Stellung darf man nicht Individuen nennen.

- 1) Die perspectivischen Zeichnungen des Epidots Fig. 5a und 6 sind so dargestellt, daß die Axe  $b$  der Krystalle ungefähr auf den Beschauer zu gerichtet ist. VVählt man hier die gewöhnliche Stellung ( $a$  nach vorne), so verkürzen sich die Endigungsflächen zu sehr und werden undeutlich.
- 2) Der Beantwortung werth ist die Frage, ob diese letztere Verwachsungsebene eine krystallographisch mögliche Ebene ist? Auf das fast genau rechtwinklige Axensystem bezogen, würde sie als basische Endfläche be-

An den Krystallen sind allerdings die Verwachsungsebenen nicht so regelmässig wie die Figur sie zeigt, vielmehr zufälligen Unregelmässigkeiten unterworfen. Die Gränzebene parallel  $T$  ist zwar gewöhnlich ebenflächig, schneidet indess nicht sowohl die schmale Längsfläche sondern die Prismenfläche  $z$ . Die der andern Gränzebene entsprechende Linie erscheint gewöhnlich mehrfach geknickt. Bemerkenswerth an diesen Zwillingen ist eine stark gestreifte daher nicht meßbare Fläche zwischen  $n$  und  $o_1$ , welche zu beiden Seiten der Zwillingssebene, also an beiden Individuen fast in dieselbe Ebene fällt. Diese Fläche, welche leicht die Täuschung bereiten könnte, daß wir es hier mit einem in monoklinen Systemen so ungewöhnlichen Längsprisma zu thun hätten, ist indess keine echte Krystallfläche, sondern entsteht durch ein Alterniren der Flächen  $n$  und  $b$ . Die Kreuzzwillinge des Epidots zeigen nicht immer die durch das Begegnen der Flächen  $l\ l$  gebildete einspringende Kante. Zuweilen stoßen die Individuen mit der Querfläche zusammen, die Gränze verläuft dann als eine fast unsichtbare Linie auf derselben. Verschwinden gleichzeitig die Furchen  $n\ n$ , so entsteht eine Form, welche in ihrer äusseren Umgränzung sich vollkommen dem rhombischen Systeme anschliesst, und zwar gleichermassen an beiden Enden des Krystalls.

Die Flächen des verticalen Prismas  $z$  der Zillerthaler Epidote sind stets sehr glänzend, entweder eben oder gestreift. Diese Streifung geht parallel der Kante  $\frac{z}{M}$ . Wenn die Flächen  $z$  der Kreuzzwillinge gestreift sind, so tragen sie demgemäss eine doppelte Zeichnung, deren Linien unter dem Winkel  $42^\circ 30'$  zusammenstoßen. Die Längsfläche  $P$

trachtet werden können ( $c : \infty a : \infty b$ ). Auf das von uns angenommene Axensystem bezogen, liefert sie keine einfachen Axenschnitte. Am nächsten käme ihr eine Fläche ( $\frac{2}{3}a' : c \infty b$ ), welche mit der vordern Querfläche  $T$  den Winkel  $90^\circ 48'$  bilden würde. Es ist leicht einzusehen, daß unter Annahme rechtwinkliger Axen rationale Axenschnitte geben, alle jene der Axe  $b$  parallelen Flächen, welche senkrecht stehen auf den wirklich auftretenden Flächen der verticalen Zone.

ist gestreift parallel dem Durchschnitt mit  $n$ . Wenn die verticale Gränzebene der Kreuzzwillinge über die Mitte der Längsfläche herabläuft, so erscheint die letztere durch die Streifung in vier Felder getheilt (s. Fig. 7 Taf. IV), deren Linien unter Winkeln von  $103^{\circ} 24'$  und  $76^{\circ} 36'$  sich beggenn. Die Fläche  $q$  ist gewöhnlich stark gestreift parallel der Kante mit  $z$ . Von den Flächen der verticalen Zone ist am ebensten  $M$ , alle anderen sind mehr oder weniger gestreift

Prof. Beer hatte auf meine Bitte die Güte, den Trichroismus dieses Zillerthaler Epidots zu bestimmen. Es ergab sich zunächst, daß die drei Axen der optischen Elasticität parallel gehen der Zonenaxe  $z$ :  $z$  der Zonenaxe  $T$ :  $M$ , und dem Perpendikel auf  $T$ , d. h. daß dieselben zusammenfallen mit den oben erwähnten fast rechtwinkligen Axen. Liegt hierin nicht eine besondere Stütze für die Wahl der rechtwinkligen Axen? Es bezeichne  $\alpha$  die erste Mittellinie der optischen Axen (parallel der Kante  $\frac{z}{z}$ ),  $\beta$  die zweite Mittellinie (senkrecht zu  $T$ ),  $\gamma$  die Normale der optischen Axen (parallel der Kante  $\frac{M}{r}$ ). An einem Zwillingkrystall (welcher in der Richtung von  $\alpha$  0,8 Centim., von  $\beta$  0,5, von  $\gamma$  0,9 mißt) erscheint das Licht, dessen

Strahl und Schwingungen senkrecht zu $\alpha$	Gelblichgrün
" " " " " $\beta$	Dunkelhoniggelb
" " " " " $\gamma$	Hellhoniggelb.

Blickt man durch den Krystall in der Richtung von  $\gamma$  (wo bei also  $\alpha$  und  $\beta$  sich combiniren, so erscheint derselbe honiggelb mit einem

in der Richtung von $\beta$ ( $\alpha$ und $\gamma$ )	honiggelb mit einem
" " " " " $\alpha$ ( $\beta$ und $\gamma$ )	Stich in's Grüne
" " " " "	Stich in's Grüne
" " " " "	dunkelhoniggelb.

##### 5. Neue Flächen am Tesseralkies. (Hartkobalterz oder Skutterudit.)

In der *Mineralogy* von Philipps-Miller (1852) finden sich beim Tesseralkies folgende Formen aufgeführt:



Octaëder, Würfel, Granatoëder, Pyramidenoctaëder ( $a : a : 2a$ ). Andere Flächen scheinen bisher nicht beobachtet worden zu seyn. Die Sammlung des Herrn Dr. Krantz besitzt eine Anzahl durch ihren Flächenreichtum ausgezeichnete Tesseralkieskrystalle. Ich fand an denselben theils durch Beobachtung des Kantenparallelismus, theils durch Messungen, aufser dem Octaëder, Würfel und Granatoëder noch folgende Formen:

Leucitoëder ( $a : 2a : 2a$ ), Pyramidenoctaëder ( $a : a : \frac{3}{2}a$ ), Pyramidenwürfel ( $a : 3a : \infty a$ ), Hexakisoctaëder ( $a : \frac{3}{2}a : 2a$ ). So erscheinen also alle sieben regulären Formen an diesem Minerale, ja an einem Krystalle treten sie zusammen auf. Immer herrscht das Octaëder, dann folgt in der Flächenausdehnung das Granatoëder und Leucitoëder. Die Krystalle sind zuweilen auffallend verzerrt, wodurch die Flächen jener sieben Formen sehr unsymmetrisch ausgebildet erscheinen und nicht ganz leicht aufzufassen sind.

Mit den zinnweißen Krystallen des Tesseralkieses sind zuweilen röthlich silberweiße Krystalle von Glanzkobalt verwachsen, doch nicht nach bestimmtem Gesetze. Wo Glanzkobalt und Tesseralkies an einander gränzen, scheint sich stets der letztere um den ersteren krystallisirt zu haben. Die Flächen des Tesseralkieses tragen zuweilen Vertiefungen, welche von halbeingesenkt gewesenen Glanzkobaltkrystallen herzurühren scheinen. Ein Stück der Krantz'schen Sammlung lehrt das Vorkommen dieser von Skutterud herührenden Tesseralkieskrystalle: sie sind mit Titanit in einem Hornblendegestein, welches Gänge im Gneifs bildet, eingewachsen.

- 1) Die Flächen des Pyramidenoctaëders plegen sehr schmal und zur Messung ungeeignet zu seyn. An einem Krystalle jedoch konnte ich die Neigung einer Oktaëderfläche zur anliegenden Pyramidenoktaëderfläche annähernd messen  $169\frac{1}{2}$  bis  $170\frac{1}{2}$ . Für das Pyramidenoctaëder ( $a : a : \frac{3}{2}a$ ) beträgt der gemessene Winkel  $169^{\circ} 58'$ , so daß kein Zweifel in Betreff der richtigen Bestimmung obiger Form stattfindet. Da es nun nicht wahrscheinlich daß an Krystallen desselben Fundortes bald ( $a : a : 2a$ ), bald ( $a : a : \frac{3}{2}a$ ) vorkommt, so vermuthe ich, daß Miller's Angabe in Betreff der Form ( $a : a : 2a$ ) auf einem Versehen beruht.

## 6. Eine ungewöhnliche Form des Anatas.

Auf einem Stücke feinschuppigen Talkschiefers, welches ich im Jahre 1861 in Tavetsch erhielt, finden sich in Begleitung von kleinen Quarzkrystallen und Chlorit, auf diesen Mineralien aufgewachsen, gelbe demantglänzende Octaëder, deren Gröfse  $\frac{1}{2}$  Linie kaum übersteigt. Bei dieser unbedeutenden Gröfse scheinen die Krystalle in ihren Kantenwinkeln sich dem regulären Octaëder zu nähern. Eine feine Streifung, welche parallel den Mittelkanten die Flächen bedeckt, beweist indeß, dafs die Form nicht regulär ist, und erinnert an Anatas, was in der That durch die genauere Untersuchung bestätigt wird. Ich mafs zwei Endkantenwinkel eines der Krystalle =  $112^{\circ} 49'$  und  $112^{\circ} 47'$ .

Diefs Resultat führt genau auf das zweite stumpfe Octaëder (erster Ordnung) — ( $a : a : \frac{1}{2}c$ ) des Anatas. Für diese Form ergibt sich unter Annahme des von Miller für die Anatas-Grundform angegebenen Endkantenwinkels  $97^{\circ} 51'$  — welcher mit Dauber's Messungen vollkommen übereinstimmt —

die Endkante	= $112^{\circ} 49'$
die Mittelkante	= $102^{\circ} 50'$
Neigung der Flächen gegen die Axe c	= $38^{\circ} 31'$ .

Das an unsern gelben Anatasen allein auftretende Octaëder findet sich nicht unter den sieben Octaëdern, welche Miller beim Anatas aufführt, wohl aber wies der der Wissenschaft zu früh entrissene Dauber<sup>2)</sup> an hyacinth-rothen Krystallen von Tremadoc in Wales — »in deren Begleitung Albit und Quarz, aber nicht der von demselben Fundort bekannte Brokit sich findet« — das Octaëder ( $a : a : \frac{1}{2}c$ ) in Combination mit dem Octaëder anderer Ordnung ( $a : \infty a : \frac{1}{2}c$ ) nach. Die starke horizontale Streifung der Flächen ( $a : a : \frac{1}{2}c$ ) gestatteten Dauber nur eine un-

1) Bei Miller, Mineralogie S. 229, steht irriger Weise  $\pi c$   $30^{\circ} 38'$  statt  $39^{\circ} 57'$  (für das Complement der Neigung zur Endfläche der Octaëderfläche ( $a : a : \frac{1}{2}c$ )).

2) Pogg Ann. Bd. XCIV S. 407.

vollkommne, mit dem berechneten Winkel wenig übereinstimmende Messung. Die beschriebenen Krystalle, welche fast auf der Höhe des Brunni-Passes zwischen Dissentis und dem Maderaner Thal sich gefunden haben, weichen in Bezug auf Form und Farbe auffallend ab von denjenigen Anatasen, welche sich an zahlreichen Orten der Umgebung (Maderanerthal, Cavradi, Sta Brigitta bei Ruéras, Surrhein bei Sedrun, Felsschlucht des Mittelrheins, Scopi) finden. An den Anatasen dieser Orte herrscht fast stets die Grundform, die Endecke meist schwach abgestumpft (selten stark, so daß die Krystalle tafelförmig werden). Wenn andere Octaëder hinzutreten, so sind es  $(a:a:\frac{1}{3}c)$  und  $(a:\infty a:c)$  — letzteres sehr selten. Die Farbe ist schwarz, hyacinthroth oder tiefblau durchscheinend.

Wiser, in einer Notiz über den so seltenen Zircon, vom St. Gotthardt (Jahrb. v. Leonh. u. Bronn. 1842, 218), bemerkt, daß das zuerst von Lardy für Zircon gehaltene Mineral vom »St. Gotthardt« nicht Zircon, sondern nach seinem Dafürhalten Anatas sey. Wohl unzweifelhaft nahm Lardy den bräunlichgelben Anatas im zweiten stumpfen Octaëder für Zircon.

## VI. Ueber das selensaure Nickeloxydul mit fünf Atomen Wasser; von Dr. G. vom Rath.

Im Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt stellte Hr. Sell Krystalle von selensaurem Nickeloxydul dar, indem er kohlensaures Nickeloxydul in Selensäure auflöste und diese Lösung mehrere Monate stehen ließ. Die bis vier Linien grossen schön blauen Krystalle erinnerten in ihrer Form durchaus an die isomorphe Reihe der schwefelsauren Doppelsalze mit 6 At. Wasser, entsprechend der Formel  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{R}\ddot{\text{S}} + 6\text{H}$ , in welcher Kali durch Ammoniakhhydrat, die Basis R durch

Kupferoxydul, Nickeloxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Mangan-  
oxydul, Cadmiumoxyd vertreten werden kann. Die uner-  
wartete Aehnlichkeit der Krystalle forderte zu genauer Ana-  
lyse derselben auf, welche unter Landolt's Leitung durch  
Hrn. Desinger ausgeführt wurde. Ersterer hatte die Güte  
das Resultat der Analyse in folgenden Worten mir mitzu-  
theilen:

» *Wasserbestimmung.* 0,584 Grm. Substanz verloren beim  
Erhitzen auf 150° 0,169 Grm. = 28,94 Proc.

» *Nickelbestimmung.* Der obige Rückstand wurde in Chlor-  
wasserstoffsäure gelöst und zur Reduction der Selsensäure  
zu seleniger Säure längere Zeit erwärmt. Hierauf wurde  
die selenige Säure durch schweflige Säure reducirt, und die  
vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit im Platintiegel eingedampft.  
Der Rückstand wurde in einem Strom von Wasserstoffgas  
geglüht, er wog 0,129, nach dem Behandeln mit Wasser  
0,126 Grm. Das metallische Nickel verwandelte man durch  
Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen in Nickeloxydul,  
dessen Gewicht 0,142 Grm. betrug = 25,77 Proc.

» *Selsensäurebestimmung.* 0,122 Grm. Substanz wurden in  
Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit sal-  
petersaurem Baryt. Es halten 0,1135 Grm. selensauren Ba-  
ryt = 42,27 Proc.

$\text{NiSe} + 5\text{H}^1)$			
	gefunden		berechnet
Ni	37,5	— 25,65 Proc.	25,77 Proc.
Se	63,7	— 43,57 "	42,27 "
5 H	45,0	— 30,78 "	28,94 "
	146,2	100,00	96,98 " 2) "

1) Die Formel  $\text{NiSe} + 6\text{H}$  würde folgende Zusammensetzung ergeben:

Ni	37,5	— 24,16
Se	63,7	— 41,04
6 H	54,0	— 34,80
	155,2	100.

2) Der Verlust trifft nach Landolt's Angabe theils auf das Wasser, theils  
auf die Selsensäure; letzteres wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des  
selensauren Baryts.

*Krystallsystem, monoklin* (zwei- und eingliedrig), siehe Fig. 8 Taf. IV.

Axenverhältniß

$$a : b : c = 0,72042 : 1 : 0,20234.$$

Die Axe  $a$  neigt sich nach hinten abwärts, so daß der Winkel der Axen  $a$  und  $c$  vorne eben beträgt  $89^\circ 8\frac{1}{4}'$ .

Auf diese nahe rechtwinkligen Axen bezogen, erhalten die Flächen folgende Formeln:

$$T = (a : b : \infty c)$$

$$P = (a : c : \infty b)$$

$$x = (\frac{1}{4} a' : c : \infty b)$$

$$n = (a : \frac{2}{3} b : c)$$

Einfacher werden die Flächenformeln, wenn man folgendes Axensystem zu Grunde legt:

$$a : b : c = 0,74538 : 1 : 0,50604.$$

Die Axen  $a$  und  $c$  bilden vorne oben den Winkel  $104^\circ 53'$ .

$$T = (a : b : \infty c)$$

$$P = (c : \infty a : \infty b)$$

$$x = (\frac{1}{2} a : c : \infty b)$$

$$n = (b : c : \infty a).$$

Das Krystallsystem wurde ermittelt aus dem Mittel mehrerer genauer Messungen der Kanten.

$$T : T(\text{vorne}) = 108^\circ 28'$$

$$P : \text{rechtes } T \} = 102 \quad 2$$

$$P : \text{linkes } T \}$$

$$P : x = 116 \quad 25$$

Kantenwinkel	berechnet	gefunden
$P : n$	$= 153^\circ 56\frac{1}{2}'$	$154^\circ -$
$n : n$ (über $P$ )	$= 127 \quad 53$	$128 \quad 1'$
$x : n$	$= 113 \quad 33\frac{1}{2}$	$113 \quad 36$
$x : T$	$= 127 \quad 33\frac{1}{2}$	$127 \quad 35$
$n : \text{vord. rechtes } T$	$= 116 \quad 21\frac{1}{2}$	$116 \quad 24$
$n : \text{hint. rechtes } T$	$= 93 \quad 59$	$93 \quad 53$

Die mir vorliegenden Krystalle zeigen ein auffallend unregelmäßiges Auftreten der Flächen des schiefen Prismas  $n$ ;

einige besitzen  $n$  oben und unten nur an der rechten Kante  $\frac{T}{T}$ , andere nur an der linken Kante. Schon wähnte ich eine der Hemimorphie des Zuckers ähnliche Erscheinung gefunden zu haben. Doch lehrte die Vergleichung mehrerer Krystalle, dafs das nicht vollzählige Auftreten der Flächen  $n$  gesetzlos ist, dieselben häufig auch vollzählig erscheinen, wie Fig. 8 Taf. IV lehrt. Die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel  $P$ . Es geht aus Obigem hervor, dafs das selensaure Nickeloxydul mit  $5\text{ H}$  isomorph ist den schwefelsauren Doppelsalzen mit  $6\text{ H}$ , aus deren Reihe durch Murmann und Rotter (s. Sitzungsber. d. math.-naturw. Kl. d. Kais. Akad. 1859 Bd. 34 S. 135 bis 172) dreizehn Verbindungen untersucht wurden. Unser Nickelsalz stimmt in Bezug auf die Kantenwinkel am nächsten überein mit dem schwefelsauren Magnesiakali ( $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Mg}\ddot{\text{S}}) + 6\text{ H}$ . Es scheint hier einer jener merkwürdigen, dem Gesetze der Isomorphie widersprechenden, Fälle vorzuliegen: dafs *unähnlich zusammengesetzte Körper ähnliche Form besitzen*.

Das selensaure Nickeloxydul mit  $6\text{ At.}$  Wasser wurde in neuester Zeit durch K. von Hauer (Sitz. d. Kais. Akad. d. Wiss. math.-naturw. Kl. Bd. 39 S. 304) untersucht. Es krystallisirt, wie schon Mitscherlich (Pogg. Ann. Bd. 12 S. 144) gelehrt, in quadratischen Octaëdern (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie S. 111). Auch wies Hauer die Isomorphie des selensauren Nickeloxydulkali  $+ 6\text{ H}$  mit den analog zusammengesetzten schwefelsauren Salzen nach.

VII. *Ueber ein neues Verfahren Farbstoffe in  
ihren Gemischen zu erkennen;  
von Dr. F. Goppelsröder,*

Privatdocenten an d. Univ. zu Basel u. öffentl. Chemiker daselbst.

Vor einiger Zeit hielt Schönbein in der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel einen Vortrag über das Wanderungsvermögen verschiedenartiger Substanzen im Filtrirpapier. Ich thue hier, falls Schönbein's Versuche noch nicht allgemein bekannt seyn sollten, zweier derselben Erwähnung, welche als die Fundamentalversuche meiner begonnenen Arbeit zu betrachten sind.

1) Taucht man einen Streifen Filtrirpapier einige Linien weit in blaue Lackmustinctur ein, so saugt das Papier in kurzer Zeit sowohl blauen Lackmusfarbstoff als auch Wasser in sich auf, und zwar steigt der blaue Farbstoff mit eben derselben Leichtigkeit in dem Filtrirpapier wie das Wasser, worin er gelöst ist, empor. Ein größeres Stück des unteren Theils des Filtrirpapiers erscheint mit blauer Farbstofflösung benetzt.

2) Taucht man aber das Filtrirpapier in durch Schwefelsäure rothgefärbte Lackmuslösung ebenfalls einige Linien weit ein, so bemerkt man nach einiger Zeit auf dem Papier nicht nur eine rothe Schicht, sondern drei Schichten, und zwar: eine oberste, worin reines Wasser, eine zweite mittlere Schicht, welche verdünnte Schwefelsäure, und eine dritte, welche rothen Lackmusfarbstoff enthält. Es ging demnach eine theilweise Trennung der verschiedenartigen Bestandtheile der Farbstofflösung vor sich in Folge des verschieden großen Wanderungsvermögens des Wassers, der Schwefelsäure und des rothen Lackmusstoffes in dem porösen Medium des Filtrirpapiers. Das Wasser ist mit einem größeren Wanderungsvermögen als die Schwefelsäure, diese aber mit einem größeren Wanderungsvermögen als der rothe Lackmusfarbstoff begabt. Der blaue Lackmus-

farbstoff ist mit einem eben so großen Wanderungsvermögen wie das Wasser begabt.

Diese und noch eine Reihe anderer Versuche Schönbein's beweisen auf das deutlichste, welches ungleich großes Wanderungsvermögen in porösen Medien die verschiedenen Körper zeigen, und müssen Jedermann zu der festen Ueberzeugung leiten, daß auf dem angebahnten Versuchsfelde noch ein reicher Schatz interessanter Thatsachen zu finden sey. Ich, meines Theils, wurde sogleich von der Ansicht beseelt, daß wir es hier in nicht ferner Zeit mit einer Art von Analyse zu thun haben würden. So habe ich mit Schönbein's Einverständniß seit kurzer Zeit begonnen, das Verhalten der Farbstoffe nach dieser Richtung zu studiren, und wünsche hier bereits das Resultat einiger gewiß nicht uninteressanter Versuche mitzutheilen.

Unter denjenigen Stoffen, welche ich bis dahin untersucht habe, zeichnet sich ganz besonders die Pikrinsäure aus; sie wandert in dem Filtrirpapier mit der größten Leichtigkeit. Dieses Vermögen giebt uns das Mittel an die Hand, die Pikrinsäure überall in ihren Mischungen mit anderen Farbstoffen, die nicht so schnell wie sie wandern, zu erkennen.

Mischt man eine wässerige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen des ebenfalls gelben Curcumafarbstoffes zusammen, so kann man durch jenes einfache Mittel, durch das Eintauchen eines Streifens Filtrirpapier in die Lösung beider Farbstoffe diese neben einander erkennen. Man erhält auf dem Filtrirpapier drei Schichten oder Zonen: eine oberste ganz schmale Zone, welche bloß Wasser enthält, eine große mittlere Zone, welche die Farbe der Pikrinsäure trägt, und eine dritte unterste, von curcumagelbem Ansehen. Schon durch das bloße Ansehen des Papierstreifens läßt sich genügend erkennen, daß hier beide Farbstoffe zum größten Theil von einander getrennt worden sind; um sich aber noch vollends zu überzeugen, braucht man den Streifen bloß in verdünnte Kalilauge einzutauchen; es verschwindet



darin die Pikrinsäureschicht, während sich die Curcumaschicht braun färbt.

Natürlich scheiden sich die Pikrinsäure und der Curcumafarbstoff, oder überhaupt die Farbstoffe, nicht vollkommen von einander ab; es sind in den unteren Schichten immer geringe Mengen derjenigen Farbstoffe, welche weiteres Wandern enthalten. Falls wir zum Beispiel vier Schichten *a, b, c, d* beobachten, so sind in der Schicht *d* auch alle diejenigen Stoffe, welche bis nach *c, b, a* wandern, enthalten, aber allerdings nur in kleiner Menge. Man sieht dieses sehr ein, wie man die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcumagelbe Schicht für sich allein mit Weingeist behandelt. Sie löst sich darin mit gelber Farbe auf, und taucht man dann in die weingeistige Lösung ein Filtrirpapier einige Linien weit hinein, so bemerkt man bald drei Schichten. Die oberste Schicht erhält nur Weingeist und die unterste Schicht Curcumafarbstoff; die mittlere Schicht ist nur einige Linien breit und nur höchst schwach durch Pikrinsäure gelb gefärbt. Als Pikrinsäure giebt sie sich zu erkennen, indem sie durch Eintauchen in eine Ammoniakatmosphäre nicht braun, durch schwache alkalische Lösungen aber abgelöst wird.

Ein zweiter Versuch mit Pikrinsäure ist folgender: Mischt man eine wässrige Lösung derselben mit der intensiv blaufärbten Lösung des Indigos in Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine schöne grüne Flüssigkeit. Taucht man in diese Flüssigkeit Fließpapier ein, so erhält man je nachdem vier oder drei Schichten. Vier Schichten erhält man, wenn man solche Mengen von Pikrinsäure und Indigschwefelsäure zusammengemischt hat, daß die Flüssigkeit eine reine grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besitzt. Es bildet sich eine unterste grofse grünliche Schicht, dann darüber eine viel kleinere von rein gelber Farbe, alsdann eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure (leicht nachweisbar durch einen darauf fallenden Tropfen blauer Lackmustinctur) befindet; die vierte und oberste Schicht enthält nur reines Wasser. Hat man

hingegen wenig Pikrinsäurelösung mit viel Indigschwefelsäurelösung zusammengemischt, so erhält man nur drei Schichten: eine untere Schicht von stark blaugrüner Farbe und von ziemlicher Ausdehnung, eine mittlere Schicht, von rein gelber Farbe und eine dritte Schicht, worin verdünnte Schwefelsäure sich befindet. Dadurch, dass in dem bei letzterem Versuche angewandten blaugrünen Gemische das Verhältniss der Schwefelsäure zum Wasser gröfser war als bei dem ersten Versuche, trennte sich die bedeutende Menge Schwefelsäure viel weniger gern von dem Wasser ab.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Pikrinsäure neben anderen selbst sehr intensiv gefärbten Substanzen auf die besprochene Weise nachweisbar ist, finden wir in den folgenden Versuchen: Ein Gemisch von Murexid- und Pikrinsäurelösung lässt sich auf die leichteste Weise als solches erkennen. Enthält die Lösung des Gemisches nur sehr wenig Pikrinsäure im Verhältniss zum Murexid, so erscheint eine grofse unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Schicht; über dieser Pikrinsäureschicht steht wiederum eine farblose Schicht, welche nur Wasser enthält.

Bei Anwendung aber eines Gemisches, worin wenig Murexid und sehr viel Pikrinsäure enthalten ist, erhält man zwar wiederum drei Schichten: die Pikrinsäureschicht ist jedoch etwas gröfser als bei vorigem Versuche, und die untere grofse Schicht trägt nicht mehr eine purpurrothe, sondern eine stark gelbröthliche Farbe.

Wie in einem Gemische mit Murexid lässt sich die Pikrinsäure auch in ihrem Gemische mit Fuchsin erkennen. So wie das Fuchsin aus dem Anilin gewonnen wird, gleicht es, wie bekannt, einem harzartigen Körper und löst sich in gewissen Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe auf. Seine Lösung zeigt aber in mancher Hinsicht lange nicht so ausgezeichnete Eigenschaften wie diejenigen sind, welche der Lösung des krystallisirten Fuchsins zukommen. Abgesehen davon, dass das rothe Fuchsin neben dem eigentlichen rosa-rothen Farbstoffe noch harzige Substanzen enthält, während das krystallisirte Fuchsin nur aus chemisch reinem rosen-

rothem Farbstoffe besteht, zeigt sich dem Färber bei der Benutzung beider noch der wesentliche Unterschied, daß das rothe Fuchsin lange nicht so schöne rein rosenrothe Farbennüancen liefert wie das krystallisirte Fuchsin. Ein jeder Chemiker muß, im Hinblick auf die Quelle und Darstellungsweise des Fuchsins, zu der Idee gelangt seyn, daß sich bei seiner Darstellung noch andere Farbstoffe mitbilden, welche hernach die mit dem Fuchsin erhaltenen rosenrothen Nüancen zum Theil ihrer Schönheit berauben; ist es doch bereits gelungen aus ein und demselben Materiale, dem Steinkohlentheer, ja aus ein und demselben Bestandtheile desselben, dem Anilin, einen rosenrothen, violetten, blauen, gelben, grünen und braunen Farbstoff durch verwandte Prozesse darzustellen.

Am meisten unterscheidet sich die rosenrothe Farbe des gewöhnlichen harzartigen Fuchsins von derjenigen des krystallisirten Fuchsins durch einen etwas gelblichen Ton, welchen man nothwendig von der Gegenwart eines gelben Farbstoffes herleiten muß. Der einzige gelbe Farbstoff aber, der bis dahin aus dem Steinkohlentheer dargestellt wurde, ist die Pikrinsäure. Daß diese sich bei der Darstellung des Fuchsins mitbilden kann, wird keinem Chemiker befremden, sobald er weiß, daß sowohl das Fuchsin als auch die Pikrinsäure Produkte der Oxydation des Anilins sind. Nachgewiesen wurde zwar die Pikrinsäure in dem Fuchsin noch niemals, denn die chemische Trennung der organischen Farbstoffe und namentlich dieser neuen noch weniger studirten, ist mit den allergrößten Schwierigkeiten verknüpft.

Es läßt sich aber die Pikrinsäure in dem rothen Fuchsin des Handels mittelst der neuen analytischen Methode sehr leicht nachweisen.

Löst man das krystallisirte chemisch reine Fuchsin in Alkohol auf und taucht man ein Filtrirpapier in die alkoholische Lösung einige Linien weit ein, so saugt das Papier mit der größten Schnelligkeit die rothe Flüssigkeit in sich auf. Nach wenigen Minuten erblickt man vier

Schichten; die oberste farblose Schicht des Filtrirpapiers enthält reinen Alkohol, die anderen drei Schichten bestehen aus drei verschiedenen stark gefärbten reinen fuchsinrothen Nüancen, vom helleren Rosa durch Dunkelrosa hindurch bis zum beinahe schwarz aussehenden Dunkelroth, welches letztere die mittlere Schicht bildet. Löst man aber in der Lösung des krystallisirten chemisch reinen Fuchsin auch nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man mittelst eines Streifens Papier in eben derselben Zeit ein Farbbild ganz anderen Aussehens. Es bilden sich dreierlei Arten von Schichten: 1) rosenroth und dunkelroth gefärbt, 2) farblose Schichten und 3) eine schmale schön pikringel gefärbte. Je mehr Pikrinsäure man dem Fuchsin beimischt, desto größer wird die gelbe Pikrinsäure- und desto kleiner die blauröthliche aussehende Fuchsinsschicht.

Ganz so wie ein künstliches Gemisch von Pikrinsäure und chemisch reinem Fuchsin verhalten sich nun auch die verschiedenen rohen ordinären Fuchsinssorten des Handels. Löst man dieselben in Alkohol auf und prüft man sie mit einem Filtrirpapier, so bemerkt man, wie dieselben alle zusammen, die einen mehr, die anderen weniger, aufser der rothen Zone noch eine gelbe bilden. Um diese gelbe Zone so recht hervortreten zu lassen und von gehöriger Intensität der Nüance zu erhalten, ist es am besten, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentrirt anwendet, und das Filtrirpapier so lange eingetaucht läßt, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papier abgelagert hat.

Mittelst eines einfachen Verfahrens ist es uns demnach möglich geworden, die Gegenwart eines Körpers zu constatiren, den wir sonst unter den obwaltenden Umständen auf keinem anderen Wege so leicht nachzuweisen im Stande gewesen wären. Der Unterschied aber zwischen dem krystallisirten Fuchsin und dem rohen Fuchsin des Handels ist künftighin nicht nur dahin auszulegen, daß das rohe Fuchsin aufser dem eigentlichen rosenrothen Farbstoffe noch harzartige, theerartige Substanzen, sondern auch noch einen

gelben Farbstoff (Pikrinsäure) enthält. Fernere Versuche wurden mit dem vor nicht langer Zeit entdeckten und aus dem Steinkohlentheer dargestellten blauen Farbstoffe, dem sogenannten Azulin, angestellt. Wie ich im rothen Fuchsin des Handels einen gelben Farbstoff nachwies, so konnte ich im Azulin einen rosenrothen Farbstoff, wahrscheinlich Fuchsin, nachweisen. Das erhaltene Resultat stimmt vollkommen mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber überein, nach welcher alle mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besitzt, welchen wegzubringen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch die langwierigsten Operationen und auch dann nur theilweise im Stande gewesen sind.

Taucht man in eine alkoholische Lösung des Azulins ein Filtrirpapier ein, so erscheinen bald vier Schichten: eine blaue, eine violette, eine rosenrothe und eine farblose Schicht, welche letztere nur Alkohol enthält. Löst man die rosenrothe Zone für sich in Weingeist auf, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, während die beiden blauen Schichten, in Alkohol gelöst, zwei blaue Flüssigkeiten bilden, in welchen sich Seide viel reiner blau färbt als in dem gewöhnlichen Azulin des Handels. Durch diese allerdings unpraktische Methode läßt sich das Azulin reinigen von seinem violetten Stich, namentlich wenn man die Operation einige Male hinter einander wiederholt. Taucht man abwechselnd ein größeres Stück Filtrirpapier längere Zeit in eine alkoholische Azulinlösung einige Linien weit ein, und löst man dann die einzelnen Schichten für sich allein in Alkohol auf, um wiederum in die entstandenen Lösungen einzutauchen und die verschiedenen Schichten hernach in Alkohol zu lösen usw., so gelangt man endlich dahin sowohl von der blauen als auch rosenrothen Farbe so viel zu erhalten, daß man damit kleine Seidensträhnen zu färben im Stande ist. Die auf diese Weise erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth; die blauen Nüancen sind sehr schön blau, ohne violetten Stich.

Ich habe bereits noch eine größere Reihe von Versu-

chen sowohl mit den Lösungen isolirter reiner Farbstoffe als auch mit gemischten Farbstofflösungen angestellt, und ich darf mit Hinblick auf meine Versuche die Ueberzeugung aussprechen, daß das neue Verfahren, verbunden mit einer passenden Anwendung ausgewählter charakteristischer Reactionen auf die, verschiedene Zonen bildenden, Farbstoffe, uns ein Mittel an die Hand geben werde, in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur zusammengesetzter Farbstofflösungen zu gewinnen.

Auch in sanitärischer Hinsicht, mit Bezug auf Verfälschungen der Biere mit Pikrinsäure, der Weine mit den verschiedenen Farbstoffen usw. läßt sich ein Nutzen aus dem neuen Verfahren ziehen, wofür ich später mitzuthellende Beweise habe.

Für jetzt begnüge ich mich mit den oben erwähnten Notizen. Ich hoffe aber in kurzer Zeit über das Resultat einer größeren Reihe einläßlicherer Versuche, namentlich auch über die einzelnen Vorsichtsmaafsregeln und Umstände des Verfahrens Mittheilung zu machen.

Auf Taf. V sind die Zonen dargestellt, welche die Flüssigkeiten auf dem eingetauchten Theil des Papiers durchwanderten. Alle 14 Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur und, mit Ausnahme von No. 9, während 13 Minuten angestellt.

### VIII. *Chemisch-analytische Beiträge;* *von H. Rose.*

#### Ueber die Bestimmung des Cyans.

Um in den Cyanverbindungen die mit dem Cyan verbundenen Metalle ihrer Menge nach mit Sicherheit bestimmen zu können, ist es in sehr vielen Fällen nothwendig das Cyan in der Verbindung erst vollständig zu zerstören oder zu verjagen, worauf dann die mit Cyan verbunden gewesenen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt werden können.

Diese Zerstörung des Cyans in seinen einfachen und Doppelverbindungen kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden.

**Zerstörung des Cyans in dessen Verbindungen durchs Glühen.**

Die einfachste Methode das Cyan in seinen Verbindungen zu zerstören ist die, dafs man dieselben beim Zutritt der Luft glüht, wodurch das Cyan oxydirt wird, und die Metalle, mit denen es verbunden war, als Oxyde zurückbleiben. Enthalten die Cyanverbindungen Cyankalium, so verwandelt sich dasselbe in kohlensaures Kali. Es ist indessen oft eine lange und anhaltende Hitze zur gänzlichen Zerstörung des Cyans nothwendig. Mehrere Cyanverbindungen verwandeln sich durch die erste Einwirkung der erhöhten Temperatur in Paracyanverbindungen, welche oft erst durch langes Glühen beim Zutritt der Luft vollständig zersetzt werden. Es wird ferner oft der Platintiegel nicht ganz unbedeutend durch das Rösten der Cyanverbindungen, besonders wenn dieselben Cyankalium enthalten, angegriffen. Daher ist diese Methode nicht eine sehr zweckmässige, und kann nur in seltenen Fällen mit Vortheil angewandt werden.

**Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure.**

Auf die zweckmässigste Weise zersetzt man die Cyanverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure. Werden sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder in einem gröfseren Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die mit wenigem Wasser verdünnt worden, und darin so lange und so stark erhitzt, bis fast alle freie Schwefelsäure verjagt worden ist, so ist das Cyan vollständig entfernt, und die rückständige Masse besteht aus schwefelsauren Metalloxyden. Man mufs aber so verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Erhitzt man mehrere Cyanverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin zu einer klaren Flüssigkeit auf, die mit wenigem Wasser behandelt, einen weifsen Niederschlag

fallen läßt, welcher eine Verbindung der Cyanverbindung mit Schwefelsäure ist, die sich in vielem Wasser auflösen kann. Nur wenn von der Lösung in concentrirter Schwefelsäure der Ueberschuß dieser Säure durchs Erhitzen fast ganz verjagt worden ist, kann man sicher seyn, daß das Cyan vollständig entfernt worden ist.

Die Metalle, welche nach dieser Behandlung als schwefelsaure Oxyde zurückbleiben, können dabei, wenn die Oxyde zu den schwach basischen gehören, ihre Schwefelsäure theilweise oder auch ganz verlieren, wenn man zu lange und zu stark erhitzt hat. Das ist der Fall, wenn man z. B. Berlinerblau auf diese Weise mit Schwefelsäure behandelt; das schwefelsaure Eisenoxyd, das zurückbleibt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, wird mit Wasser behandelt, durch dasselbe zersetzt, und es scheidet sich ein basisches Salz von brauner Farbe aus, das sich aber durch Chlorwasserstoffsäure zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löst, aus welcher das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt werden kann.

Werden die Verbindungen des Eisencyanürs und des Eisencyanids mit Cyankalium auf die erörterte Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man Verbindungen von saurem schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxyd, die sich ohne Zersetzung in Wasser, aber äußerst langsam auflösen, deren Lösung aber sehr befördert wird, wenn man die erhaltene weiße Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt.

Alle Cyanverbindungen, auch die Doppelcyanüre, werden durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt, wenigstens alle, die darauf untersucht worden sind.

Nach der Zersetzung kann man in allen die erhaltenen Oxyde nach bekannten Methoden ihrer Menge nach mit Genauigkeit bestimmen. Auch selbst das Cyansilber wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in saures schwefelsaures Silberoxyd verwandelt.

Gleich wie die Cyanverbindungen wird auch das Nitro-

prussid  
dankal  
zersetzt

Zers

Au  
rem s  
vollstä  
ses Sa  
Vorzü  
sich u  
befür

Me  
Schme  
setzen  
der A  
es be  
entbal

D  
Vortl  
den.

erbitz  
bis a  
sich  
man  
soger  
man  
spritz  
pelcy  
durch  
lis, v  
werd

Pog



prussidnatrium und die Rhodanmetalle, namentlich das Rhodankalium durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt.

**Zersetzung der Cyanverbindungen durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak oder Kali.**

Auch durchs Schmelzen der Cyanverbindungen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak im Platintiegel wird eine vollständige Zersetzung bewirkt. Aber die Anwendung dieses Salzes hat vor der der concentrirten Schwefelsäure keine Vorzüge; das Erhitzen mit letzterer geht weit ruhiger vor sich und man hat weniger einen Verlust durch Sprützen zu befürchten.

Man kann auch die Cyanverbindungen leicht durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig zersetzen; aber auch die Anwendung dieses Salzes ist nicht der Anwendung der Schwefelsäure vorzuziehen, zumal da es bei der Analyse der Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, nicht brauchbar ist.

**Zersetzung der Cyanverbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd.**

Dagegen kann zur Zerlegung der Cyanverbindungen mit Vortheil das schwefelsaure Quecksilberoxyd angewandt werden. Man mengt das Salz mit der Cyanverbindung und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel bei Rothglühhitze bis alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, und das Gewicht sich nicht mehr vermindert. Statt des neutralen Salzes kann man das gelbe basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd (das sogenannte mineralische Turpeth) anwenden, von welchem man die sechsfache Menge nimmt. Beim Steigern der Hitze spritzt die Masse etwas, doch nicht bedeutend, wenn Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, angewandt werden, durch Zersetzung des gebildeten sauren schwefelsauren Kalis, weshalb der Tiegel mit einem concaven Deckel bedeckt werden muß. Zur Verjagung der freien Schwefelsäure kann

gewöhnlich etwas kohlen-saures Ammoniak angewandt werden. Die Metalle, welche mit dem Cyan verbunden waren, bleiben im oxydirten Zustand zurück. Hat man auf diese Weise die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür oder mit Eisencyanid zersetzt, und kein kohlen-saures Ammoniak angewandt, so enthält, wenn man die geglühte Masse mit Wasser übergießt, die Lösung des schwefelsauren Kalis etwas Eisenoxyd gelöst, und giebt durchs Abdampfen und Glühen ein röthlich braunes Salz, was nicht bei Anwendung von kohlen-saurem Ammoniak der Fall ist. Im letzteren Fall bleibt nach Behandlung mit Wasser das Eisen als Oxyd rein zurück; es enthält kein Kali. Man braucht es nicht durch eine Säure zu lösen, um es aus der Lösung durch Ammoniak zu fällen, wenn beim Glühen nicht eine zu starke Hitze (eine Weissglühhitze) angewandt worden ist.

Ohne Anwendung von kohlen-saurem Ammoniak erhielt Hr. Finkener vermittelst Glühens von 0,6090 Grm. gelben Kaliumeisencyanürs mit basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Auslaugens der geglühten Masse mit Wasser eine Lösung, aus welcher sich das suspendirte Eisenoxyd rasch absetzte; in welcher aber Ammoniak einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Eisenoxyd erzeugte. Aber auch das durch Abdampfen und Glühen erhaltene schwefelsaure Kali war noch etwas röthlich gefärbt, und hinterliefs nach Lösung in Wasser noch 0,0005 Grm. Eisenoxyd. Im Ganzen wurden erhalten 0,1175 Grm. Eisenoxyd und 0,4970 Grm. schwefelsaures Kali. Diefs entspricht 13,50 Proc. Eisen und 36,65 Proc. Kalium im Salze. Nach der Berechnung sind darin 13,25 Proc. Eisen und 37,04 Proc. Kalium enthalten. — Das Glühen geschah in einem Porcellantiegel.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1,3900 Grm. Kaliumeisencyanür mit der fünffachen Menge von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd in einem Platintiegel so lange geglüht, bis das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verminderte; aber während des Glühens wurde einige Male

eine  
den  
Mit  
dig  
Am  
kom  
hielt  
1,137  
B  
durch  
ducir  
D  
zerst  
die  
word  
Geme  
trägt  
Platin  
dies  
sehr  
lium  
milde  
groß  
falls  
beson  
der  
den  
E  
verbi  
meng  
salpe  
M  
reine  
Que  
bei  
puffu

eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel gebracht. Die geglühte Masse wog 1,4030 Grm. Mit Wasser behandelt, setzte sich das Eisenoxyd vollständig rasch ab, und die farblose filtrirte Flüssigkeit, die durch Ammoniak nicht getrübt wurde, gab beim Abdampfen vollkommen farbloses schwefelsaures Kali. Hr. Finkener erhielt 0,2635 Grm. Eisenoxyd oder 13,27 Proc. Eisen und 1,1370 Grm. schwefelsaures Kali oder 36,74 Proc. Kalium.

Bei beiden Versuchen wurde das erhaltene Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirt; Wasser löste aus dem reducirten Eisen keine Spur einer Kaliverbindung auf.

Diese Methoden, das Cyan in Cyanverbindungen zu zerstören oder zu verjagen, sind zweckmäßiger als andere, die zum Theil vorgeschlagen, zum Theil auch angewandt worden sind. Man vermischt die Cyanverbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und von salpetersaurem Alkali, trägt dieses Gemenge nach und nach in einen erhitzten Platintiegel, und schmelzt darauf das Ganze. Es muß dieß sehr vorsichtig geschehen, denn die Einwirkung ist sehr gewaltsam, besonders wenn die Verbindung Cyankalium enthält. Man kann zwar die starke Einwirkung sehr mildern, wenn man das salpetersaure Alkali mit einer sehr großen Menge von kohlensaurem Alkali mengt, aber jedenfalls steht diese Methode den oben beschriebenen sehr nach, besonders auch schon deshalb, weil die alkalischen Metalle der Cyanverbindung auf diese Weise nicht bestimmt werden können.

Eben so wenig ist die Methode zu empfehlen, die Cyanverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge eines Gemenges von drei Theilen schwefelsauren und einem Theil salpetersauren Ammoniaks zu zersetzen.

Man hat die Zersetzung der Cyanverbindungen durch reines salpetersaures Ammoniak oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewerkstelligt, aber alle diese Methoden, bei welchen durch die mehr oder minder gewaltsame Verpuffung ein Verlust entstehen kann, stehen der einfachen

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure, und auch der durch schwefelsaures Quecksilberoxyd weit nach.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Erhitzen  
mit Chlorammonium.

Man kann in Cyanverbindungen, welche der Einwirkung von verdünnten Säuren widerstehen, das Cyan verjagen, wenn man sie durch Chlor zersetzt. Rammelsberg hat auf diese Weise die Verbindungen des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Iridiums mit den alkalischen Cyanverbindungen untersucht. Nach der Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser und nachheriger Reduction vermittelt Wasserstoff wurde durch Wasser das entstandene alkalische Chlormetall von dem reducirten Metalle getrennt<sup>1)</sup>.

Die meisten Cyanverbindungen kann man in Chlormetalle verwandeln, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt in einem bedeckten Porcellantiegel glüht. Auf diese Weise geschieht die Verwandlung leichter als durch Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser. Aber wenn man auf diese Weise mehrere Cyanverbindungen behandelt, so verflüchtigt sich dabei oft etwas von dem entstandenen Chlormetall. So verflüchtigt sich auf diese Weise Eisenchlorid und Eisenchlorür, wenn man die Verbindungen des Cyankaliums mit Cyaneisen durch Chlorammonium zersetzt. Wenn man aber das Gemenge der Cyanverbindung mit der doppelten oder dreifachen Menge von Chlorammonium in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so werden viele der mit Cyan verbundenen Metalle nach der Verwandlung in Chlormetall reducirt, während das alkalische Chlormetall unzersetzt bleibt. Aus der erkalteten Masse löst man dann durch Wasser das Chlorkalium auf, und das reducirte Metall bleibt zurück. Letzteres kann nach dem Auswaschen seiner Menge nach bestimmt werden, nachdem man es kurze Zeit im Wasserstoffstrome geglüht hat.

Das Glühen geschieht sehr leicht vermittelt des Apparates, der in diesen Annalen Bd. 110 S. 122 abgebildet ist. Es braucht nur eine Viertelstunde fortgesetzt zu werden.

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 134.

M  
darf  
nium  
sich

H  
des l  
kalium  
Kalium

D  
und  
zerse

flüch  
kohle  
serste  
dung  
Schw

Da  
durch  
setze  
kalium  
dung  
schw

L  
Cyan  
dung  
dem

teste  
Uebe  
liche  
wird  
selbe

I  
stim  
Das  
silbe

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate. Man darf nach der Verjagung des überschüssigen Chlorammoniums nicht zu stark glühen, weil sonst auch Chlorkalium sich verflüchtigen könnte.

Hr. Hayes erhielt auf diese Weise aus 1,0863 Grm. des krystallisirten Kaliumnickelcyanürs 0,6342 Grm. Chlorkalium und 0,2506 Grm. metallisches Nickel, was 30,55 Proc. Kalium und 23,07 Proc. Nickel im Salze entspricht.

Die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und mit Eisencyanid lassen sich ebenfalls auf diese Weise zersetzen, ohne daß etwas vom Eisen als Chlorid sich verflüchtigt. Aber das metallische Eisen, das man erhält, ist kohlenhaltig und hinterläßt nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure Kohle. Es ist daher vorzuziehen, die Verbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd oder durch Schwefelsäure zu zersetzen.

Dahingegen läßt sich das Kaliumkobaltcyanid sehr gut durch Chlorammonium in einem Wasserstoffstrome zersetzen. Weniger gut indessen die Verbindungen des Cyankaliums mit dem Kupfercyanür, weil in der Doppelverbindung von Chlorkalium und Kupferchlortür das Kupfer schwer durch Wasserstoffgas vollständig reducirt wird.

Durch Chlorwasserstoffsäure lassen sich einige wenige Cyanverbindungen leicht und vollständig in Chlorverbindungen verwandeln, aus welchen man die Menge der mit dem Cyan verbundenen Metalle berechnen kann. Am leichtesten gelingt dieß bei dem Cyansilber, das durch bloßes Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Dasselbe geschieht auch bei der Verbindung desselben mit Cyankalium.

#### Bestimmung des Cyans als Cyansilber.

Die beste und fast einzige Methode der directen Bestimmung des Cyans ist die, dasselbe mit Silber zu verbinden. Das Cyansilber, in vielen seiner Eigenschaften dem Chlorsilber ähnlich, kann seiner Menge nach genau bestimmt

werden, und man kann mit Sicherheit die Menge des Cyans aus demselben berechnen.

Aber nur aus einigen Cyanverbindungen ist es möglich, vollständig das Cyan als Cyansilber abzuscheiden. Bei vielen ist das entweder gar nicht oder nur durch viele Umwege möglich.

Die Bestimmung des Cyans gelingt bekanntlich sehr gut, wenn Cyanwasserstoffsäure in wässriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Mit derselben Sicherheit kann auch in den einfachen alkalischen Cyanmetallen das Cyan bestimmt werden. Hat man dieselben im festen Zustande, so übergießt man eine gewogene Menge derselben sogleich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und fügt dann erst Wasser und Salpetersäure hinzu. Würde man das alkalische Cyanmetall vorher erst in Wasser lösen, ehe man die Silberlösung hinzufügt, so würde eine Spur von Cyanwasserstoffsäure entweichen, da die Lösung des Cyanmetalls immer, wenn auch nur schwach, nach Cyanwasserstoffsäure riecht. Noch nothwendiger ist es, die Salpetersäure erst nach der Silberlösung hinzuzufügen, wenn das alkalische Cyanmetall sich vollständig gelöst und zersetzt hat. Die alkalischen Cyanmetalle lösen sich so leicht im Wasser auf, daß man nicht zu befürchten hat, daß das erzeugte Cyansilber etwas unzersetztes Cyanmetall umhüllt, und es gegen die Einwirkung der Silberlösung schützt.

Bei der Fällung des Cyansilbers <sup>man</sup> vermeidet man einen zu starken Zusatz von Salpetersäure und wendet dieselbe in einem nicht zu concentrirten Zustand an. Denn das Cyansilber ist in einer großen Menge von Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, auflöslicher als Chlorsilber.

Enthält das alkalische Cyanmetall cyansaures Alkali, so wird die Cyansäure durch die freie Salpetersäure verflüchtigt und zerstört.

Man kann das Cyansilber auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen und seiner Menge nach bestimmen. Mit geringerer Mühe indessen kommt man zum Ziele wenn das Cyansilber in einem Porcellantiegel so lange geglüht wird

bis ke  
dies s  
Es ist  
dadu  
nachtl  
bers  
Silber  
durch  
löst s  
Parac  
G  
sersto  
verwa  
A  
als C  
schie  
metall  
den C  
tersuc  
Cyan  
D  
die C  
lium  
metall  
metall  
suche  
N  
ist, v  
gelös  
ande  
auss  
sättig  
Farb  
beso  
dem  
Cya  
In d

bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Es geschieht dies schon nach einer Rothglühhitze von einer Viertelstunde. Es ist nicht nöthig, die Hitze so zu erhöhen, daß das Silber dadurch zum Schmelzen gebracht wird; es kann dies sogar nachtheilig seyn, weil alsdann wegen des Spratzens des Silbers bisweilen ein Verlust entstehen kann. Hat man das Silber eine Viertelstunde hindurch geglüht, so erleidet es durch ein erneutes Glühen keinen Gewichtsverlust, und löst sich in Salpetersäure auf, ohne einen Rückstand von Paracyan zu hinterlassen.

Glüht man das Cyansilber in einem Strome von Wasserstoffgas, so wird es nicht schneller in metallisches Silber verwandelt, als durchs Glühen in atmosphärischer Luft.

Außer in den alkalischen Cyanmetallen kann das Cyan als Cyansilber noch aus mehreren Doppelcyanüren ausgeschieden werden, welche das Cyankalium mit anderen Cyanmetallen bildet. Es sind bis jetzt die des Cyankaliums mit den Cyanüren des Nickels, des Kupfers und des Zinks untersucht worden, in welchen das Cyan ganz vollständig als Cyansilber bestimmt werden kann.

Durch den Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd wird die Cyanverbindung immer so zersetzt, daß das Cyankalium Cyansilber bildet, welches mit dem anderen Cyanmetall sich mengt oder verbindet. Nur wenn dieses Cyanmetall sich leicht in Salpetersäure löst, kann die Untersuchung genaue Resultate geben.

Nachdem nach öfterem Umrühren die Zersetzung erfolgt ist, wird Salpetersäure hinzugefügt, worauf Cyansilber ungelöst zurückbleibt, das Kali hingegen und das Oxyd des anderen Metalls sich in der Salpetersäure lösen. Das sich ausscheidende Cyansilber ist unmittelbar nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nie rein, und von ganz weißer Farbe; es erlangt dieselbe indessen nach mehreren Stunden, besonders wenn man das Ganze sehr mäsig erhitzt. Nachdem man darauf noch Wasser hinzugefügt hat, wird das Cyansilber, wenn es von ganz weißer Farbe ist, abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden, nach Entfernung des über-



schüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, das Kali und das Oxyd des anderen Metalls nach bekannten Methoden getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Diese Methode giebt, wenigstens bei der Analyse der oben erwähnten Doppelcyanüre, sehr genaue Resultate. Sie gewährt dabei den großen Vortheil, daß man durch eine einzige Analyse alle Bestandtheile in den Cyanverbindungen bestimmen kann.

Hr. Hayes untersuchte auf diese Weise das Kaliumnickelcyanür. 1,0429 Grm. des Salzes gaben 1,7802 Grm. metallisches Silber, welche 0,4285 Grm. Cyan oder 41,08 Proc. im Salze entsprechen.

Eine andere Menge der Krystalle des Salzes, 1,154 Grm., verloren bei 190° C. 0,0657 Grm. Wasser oder 5,69 Proc.

Das Kalium und das Nickel waren nach einer oben angeführten Untersuchung durchs Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre nach vorheriger Mengung mit Chlorammonium bestimmt worden. Das Salz bestand also im Hundert aus

Kalium	30,55
Nickel	23,07
Cyan	41,08
Wasser	5,69
	<u>100,39.</u>

Der Wassergehalt beträgt nicht ganz vollständig 1 Atom. Berechnet man die Zusammensetzung des wasserfreien, bei 190° getrockneten Salzes nach der Formel  $KCy + NiCy$ , so hat man:

	gefunden	berechnet
Kalium	32,39	32,37
Nickel	24,45	24,47
Cyan	43,55	43,16
	<u>100,30</u>	<u>100,00</u>

Man sieht hieraus, daß die Methoden, das Cyan als Cyansilber und die Metalle durchs Glühen mit Chlorammonium in einem Wasserstoffstrom zu bestimmen, sehr genaue Resultate geben können.



Hr. Hayes hat ferner das Kaliumkupfercyanür  $3\text{KCy} + \text{CuCy}$  untersucht.

1,1526 Grm. des Salzes wurden erst in Wasser aufgelöst, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Dadurch entsteht, wie schon oben bemerkt wurde, ein kleiner Verlust an Cyan. Es wurden 1,6965 Grm. metallisches Silber erhalten, die 0,4086 Grm. Cyan oder 35,46 Proc. entsprechen.

Bei der Untersuchung einer zweiten Menge des Salzes, 1,0623 Grm., wurde dasselbe ebenfalls in Wasser gelöst; es wurden 1,5283 Grm. Silber erhalten, 0,3679 Grm. Cyan, oder 34,64 Proc. entsprechend. Nach Entfernung des Ueberschusses des Silbers durch Chlorwasserstoffsäure, wurden durch Schwefelwasserstoff 0,3023 Grm. in Wasserstoff geglühtes Schwefelkupfer erhalten, die 0,2414 Grm. Kupfer enthalten und 22,72 Proc. entsprechen.

Nach der Formel sind im Salze 36,51 Proc. Cyan und 22,26 Proc. Kupfer enthalten. Die Bestimmung des Kupfers durch Glühen des Salzes mit Chlorammonium im Wasserstoffstrome mißlang aus oben angeführten Ursachen.

Wenn man indessen aus anderen Cyanverbindungen, selbst aus einfachen, das Cyan als Cyansilber abscheiden will, um den Cyangehalt der Verbindung zu bestimmen, so stößt man auf eine Menge ganz unerwarteter Schwierigkeiten, und kann bei dieser Bestimmung die größten Irrthümer begehen. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zersetzen.

#### Analyse des Quecksilbercyanids. Bestimmung des Quecksilbers in demselben.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, den Cyangehalt in einer Lösung von Quecksilbercyanid mit Genauigkeit als Cyansilber bestimmen zu können, weil wie weiter unten erörtert werden wird, aus einer Menge von Cyanverbindungen das Cyan auf die Weise am sichersten abgeschieden und bestimmt wird, daß man es an Quecksilber bindet.

Es ist bekannt, daß man aus der Lösung des Quecksilbercyanids das Cyan durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als Cyansilber nicht abscheiden kann. Es bildet mit dem Quecksilbercyanid einen krystallinischen Niederschlag, der in vielem Wasser auflöslich ist, und aus einer Verbindung beider Salze besteht. Es geht aber an, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber im Cyanid als Schwefelquecksilber zu fällen, und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln.

Wenn man die Lösung des Quecksilbercyanids mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, oder wenn man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet, so scheidet sich das Quecksilber als Schwefelmetall aus; dasselbe bleibt aber so fein suspendirt in der Flüssigkeit, daß es nicht möglich ist, es durch Filtration zu scheiden. Indessen durch Zusetzen von freier Säure oder von Ammoniak, so wie von Salzlösungen jeglicher Art kann eine Abscheidung des Schwefelmetalls bewirkt und dasselbe leicht filtrirt werden. Es ist dann leicht, wenn man das gefällte Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filtrum sammelt, nach dem Trocknen die Menge des Quecksilbers mit Genauigkeit zu bestimmen. Durch die Lösung von 0,9935 Grm. des Salzes wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, und dann Salpetersäure hinzugesetzt; es wurden 0,9165 Grm. Schwefelquecksilber gefällt, die 0,7900 Grm. Quecksilber oder 79,53 Proc. entsprechen; der Berechnung nach enthält dasselbe 79,37 Proc.

Das Quecksilber wird aus der Lösung des Cyanids schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nach sehr kurzer Zeit durch phosphorichte Säure metallisch gefällt, so daß man auf diese Weise die Menge des Quecksilbers im Cyanid bestimmen kann. Hr. Hayes erhielt aus 1,202 Grm. des Quecksilbercyanids 0,9407 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,26 Proc. Es hat hierbei ein Verlust von einem Proc. Quecksilber statt gefunden, der aber wohl nur dadurch entstand, daß das metallische Quecksilber schwer zu sammeln ist.

Fügt man zu der Lösung des Quecksilbercyanids Chlorwasserstoffsäure und dann phosphorichte Säure, so fällt das Quecksilber als Chlorür und in der filtrirten Flüssigkeit ist nichts davon zu entdecken, aber nur wenn man das Ganze hat lange Zeit stehen lassen. Indessen so vollständig das Quecksilber aus anderen Lösungen durch phosphorichte Säure bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure als Chlorür ausgeschieden werden kann, und so sehr die Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür sonst zu empfehlen ist, so ist sie beim Quecksilbercyanid nicht anwendbar, und man erhält kein genaues Resultat und einen oft nicht unbeträchtlichen Verlust. Es wirkt die frei werdende Cyanwasserstoffsäure auf das erzeugte Quecksilberchlorür, und verwandelt dasselbe zum Theil in Quecksilber und in Chlorid, aus dem dann von Neuem durch den Einfluss der phosphorichten Säure Chlorür entsteht. Das ausgeschiedene Chlorür enthält Spuren von Quecksilber, und kann durch dieselben oft schwach gräulich gefärbt seyn, und dies um so mehr, je länger man das Ganze vor dem Filtriren stehen lässt; besonders aber, wenn man etwas erwärmt. Hr. Hayes erhielt daher aus 1,2586 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,0401 Grm. Quecksilberchlorür. Aber nachdem die filtrirte Flüssigkeit noch mehrere Tage gestanden hatte, hatte sich noch ein Niederschlag von 0,0954 Grm. Chlorür abgesetzt. Die Menge des Chlorürs entspricht nur 0,9651 Grm. Quecksilber oder 76,72 Proc. Aber das Chlorür enthielt deutlich etwas metallisches Quecksilber.

Fügt man zu einer Lösung von Quecksilbercyanid Kalihydrat und darauf phosphorichte Säure, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, so erfolgt keine Veränderung und keine Reduction zu Quecksilber, auch nicht nach langem Stehen <sup>1)</sup>.

1) Es mag hier noch bemerkt werden, dass das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure abzuscheiden in Lösungen, die Iod enthalten, nicht gelingt. Löst man das Quecksilberiodid in Chlorwasserstoffsäure oder in Chlorkalium auf und verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, so scheidet durch phosphorichte Säure sich nur rothes, später auch gel-

bes Quecksilberiodid aus. VVendet man wenig Chlorwasserstoffsäure an, und setzt viel phosphorichte Säure hinzu, so fällt erst gelbes, dann rothes Iodid. Löst man das rothe Iodid in Iodkalium auf, so bleibt beim Zusetzen von phosphorichter Säure auch nach Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure das Ganze klar. Fügt man zu der Lösung des rothen Iodids in Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von Iod, die beim Zusetzen von phosphorichter Säure in noch größerem Maasse stattfindet. Quecksilberchlorür wird bei Gegenwart von Iod bei diesen Gelegenheiten nie gebildet.

(Schluss folgt.)

IX. *Ueber eine, auf Allotropie begründete, verschieden farbige kieselsaure Bleiverbindung (Bleifluss); von Dr L. Elsner.*

Bei der Darstellung einer kieselsauren Bleiverbindung, wie solche gewöhnlich als Flussmittel für die Farbenkörper bei dem Email-Brennverfahren für Porzellan angewendet zu werden pflegen, hatte ich Gelegenheit eine sehr interessante allotropische Farbenerscheinung wahrzunehmen, welche nicht allein in technischer-chemischer sondern auch in wissenschaftlicher Beziehung, eine allgemeinere Beachtung verdient, weshalb ich dieselbe näher zu erörtern in Nachstehendem beabsichtige.

Um die obenerwähnte Bleiverbindung darzustellen, welche, als fertiges Präparat, nahezu einer neutralen kieselsauren Bleiverbindung entspricht, wurde die Mischung aus reiner Mennige und geschlemmtem reinem Quarzsand in mehrere bedeckte Schmelzgefäße vertheilt, dem Verglühofen Feuer etwa 1000° C. eines Porzellanbrandes auf dem Cylinder des Verglühofens stehend ausgesetzt; bei der, nach Abkühlung des Ofens, vorgenommenen Besichtigung des Inhalts der Schmelzgefäße ergaben sich folgende, in der That sehr auffallende, Erscheinungen; in allen Schmelzgefäßen war der Inhalt geschmolzen, allein die *Färbung* der geschmolzenen Massen war in verschiedenen Schmelzgefäßen eine ganz merkwürdig verschiedene, in einigen Gefäßen hatte die geschmolzene Bleiverbindung die sonst bei den Bleiflüssen überhaupt gewöhnliche *wachsgelbe* Fär-

bung,  
Bruch  
gegen  
rothb  
die p  
Flam  
Bleif  
sie t  
zu e  
gesch  
der g  
zune  
Schie  
mal  
liege  
bung  
pech  
war  
so v  
noch  
verä  
Erse  
Beo  
bige  
zen  
gen,  
zu  
die  
mit  
der  
ein  
alle  
Sch  
der  
auc  
in  
hät  
kör  
abe  
Pro  
gel  
Bu  
be

bung, war durchsichtig glasglänzend, klar und von muschligem Bruch, wie auch nicht anders erwartet werden konnte: dagegen besaß in andern Gefäßen der Inhalt täuschend die *rothbraune* Färbung des Carneols und in andern wieder die *pechschwarze* Färbung des Obsidians. In der *Oxydations-Flamme* des Löthrohrs blieben die farbigen Varietäten des Bleiflusses *klar*; in der *Reductions Flamme* dagegen wurden sie *trüber*, durch Ausscheidung des Bleies, wie nicht anders zu erwarten war. Besonders beachtenswerth zeigte sich der geschmolzene Inhalt in einigen Gefäßen dadurch, daß an der geschmolzenen Masse *alle drei* Färbungen *zugleich* wahrzunehmen waren, und zwar auf die Art, daß die *obere* Schicht der geschmolzenen Bleiverbindung, die sonst als normal auftretende *wachsgelbe* Färbung zeigte, die darunter liegende Schicht dagegen besaß die *carneolrothbraune* Färbung, und die unter dieser Schicht liegende zeigte die *pechschwarze* Färbung des Obsidians. In dünnen Splittern war die carneolroth gefärbte geschmolzene Bleiverbindung, so wie die pechschwarze, *durchsichtig*; auch wurde, durch nochmaliges Umschmelzen, die Färbung derselben nicht verändert.

Für die Erklärung der soeben erwähnten auffallenden Erscheinungen erscheint vorzugsweise die zuletzt angeführte Beobachtung einer besondern Beachtung werth; in den farbigen Uebergängen erschienen mir besonders in der schwarzen Varietät, mit der Lupe betrachtet, weiße Ausscheidungen, die jedoch in der *völlig* geschmolzenen Masse nicht mehr zu erkennen waren und welche daher *völlig amorph* war; die so eben erwähnten Ausscheidungen hatten Aehnlichkeit mit denen im Réaumur'schen Porzellan. Irgend ein färbender Körper konnte von außen in die Schmelzgefäße nicht eingedrungen seyn, denn sie waren während des Brandes alle zugedeckt gewesen; auch war die Mischung in allen Schmelzgefäßen ein und dieselbe, und zwar gleichzeitig aus derselben Mennige und demselben Sande bereitet worden; auch konnte die verschiedene Färbung nicht ihren Grund in einer Reduction der Bleiverbindung haben, denn sonst hätten die farbigen Varietäten nicht durchsichtig erscheinen können, wie sie es doch in dünnen Splittern waren; um aber jeden Zweifel in dieser Hinsicht zu beseitigen wurden Proben der *farbigen Varietäten* sowohl, wie der *normal gelb gefärbten* Bleiverbindung der Spectral-Analyse nach Bunsen und Kirchhoff unterzogen, wozu Hr. Rohrbeck hierselbst die Güte hatte, seinen Apparat zur Dispo-

sition zu stellen, wobei sich ergab, daß bei den farbigen Varietäten sowohl, wie bei der normal gefärbten Bleiverbindung, in keinerlei Weise ein Unterschied in dem prismatischen Farbenbilde zu erkennen war, d. h. die Erscheinung war bei den farbigen sowohl, wie bei der normalen Verbindung, völlig ein und dieselbe, was doch aber unmöglich der Fall hätte seyn können, wäre irgendwie ein besonders färbender Körper in den farbigen Varietäten der Grund der Färbung gewesen; bei allen dreien erschien nur im prismatischen Farbenbilde die Natronlinie etwas heller und breiter.

Es konnte demnach diese merkwürdige Farbenverschiedenheit *ein und derselben chemischen Verbindung* nur auf einem *verschieden allotropisch-molecularen Zustande* derselben beruhen, wie auch in der That ganz besonders die oben zuletzt erwähnte Beobachtung dafür spricht, welche *an ein und derselben geschmolzenen Masse, alle drei verschieden farbigen Varietäten* erkennen liefs.

Wenn der moleculare Zustand der drei verschieden farbigen Varietäten derselben chemischen Verbindung als ein für jede einzeln farbige, verschieden angenommen wird, so mußte auch nothwendigerweise das *specifische Gewicht* der einzelnen farbigen Varietäten ein verschiedenes seyn, welche Voraussetzung auch in der That durch die Bestimmung des specifischen Gewichts der verschieden farbigen Varietäten der Bleiverbindung ihre Bestätigung fand, denn das specifische Gewicht der als *normal* anzunehmenden Bleiverbindung ergab sich bei 18° in destillirtem Wasser zu

das der <i>weißen</i> Varietät zu	4,7304
das der <i>rothen</i> Varietät zu	4,6841
das der <i>schwarzen</i> Varietät zu	4,6709.

Die spezifischen Gewichte der beiden farbigen Varietäten weichen demnach wenig von einander ab und sind dagegen von der normalen wachsgelben Verbindung wesentlich verschieden, und es erinnern die erhaltenen Resultate an ähnliche, mit großer Sorgfalt angestellte Untersuchungen von Brongniart, Magnus, G. Rose u. A.

Die Farbenverschiedenheiten in der oben erwähnten kiesel-sauren Bleiverbindung beruhten demnach nur auf einem veränderten Molecularzustande der einzelnen Varietäten oder was dasselbe ist, auf ihrem allotropisch verschiedenem Aggregat-Zustande als Folge der möglicherweise in den einzelnen Schmelzgefäßen überall nicht ganz gleichen Erhitzung der schmelzenden Mischung, wofür auch die Thatsache zu sprechen scheint, daß in ein und demselben

Schmelzgefäß die geschmolzene Masse alle drei verschiedenfarbige Varietäten zeigte, oder es ist auch möglich, daß die verschiedenen Färbungen ein und derselben Masse erst beim Abkühlen der Masse eingetreten sind, indem sich die obere Schicht zuerst abgekühlt hat, dann erst die zu unten liegenden, wofür gleichfalls die verschiedene Färbung der Schichten zu sprechen scheint; immerhin bleibt als Grund der Färbung nur ein veränderter Molecular-Zustand in den einzelnen farbigen Varietäten anzunehmen, hervorgerufen durch Temperatur-Differenzen. Daß die merkwürdige Farbenverschiedenheit der beschriebenen Bleiverbindung wohl ihren Grund in der Abkühlung der geschmolzenen Masse haben möge, dafür spricht eine von einem erfahrenen Praktiker mir noch mitgetheilte Beobachtung, die ich hier anzuführen von Bedeutung erachte. Dieselbe oben beschriebene Mischung zu dem in Rede stehenden Bleifluss war in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzen und dann im flüssig geschmolzenem Zustande in einen messingenen Giesbukel ausgegossen worden, wobei die interessante Beobachtung gemacht wurde, daß bei dem Abkühlen des ausgegossenen Bleiflusses sich *schwarze* Adern in demselben bildeten und daß der, der Hauptsache nach *gelbe* Fluss, wie *schwarz* marmorirt erschien.

Für die Anwendung als Flussmittel für Farbenkörper für die Email-Malerei zeigte sich die rothe sowohl wie die schwarze Varietät des obigen Bleiflusses ebenso geeignet, wie der als normal erkannte gelbe Bleifluss; die damit dargestellten Emailfarben erschienen nach dem Einbrennen in derselben Reinheit und Schönheit im Farbenton, wie diejenigen, welche mit dem wachsgelben klaren Bleifluss bereitet worden waren, woraus auch von empirischer Seite folgt, daß keine fremden Körper Ursache der rothen und schwarzen Färbung des Bleiflusses gewesen seyn konnten, da ein solches Vorhandenseyn fremder färbender Körper sofort einen störenden Einfluss auf die Reinheit und Schönheit der Emailfarben hervorgebracht haben würde, was doch aber nicht im Entferntesten der Fall war.

Die soeben nachgewiesene Verwendbarkeit selbst der roth und schwarz farbigen Varietäten obigen Bleiflusses zur Anfertigung von Emailfarben ist insofern auch von ökonomisch-technisch-chemischer Bedeutung, als sich daraus ergibt, daß wenn bei der Darstellung eines solchen Bleiflusses in großen Quantitäten, wie dieses bei einem großen Geschäfts-Betriebe gewöhnlich der Fall ist, solche *abnorm*



gefärbte geschmolzene Massen sich gebildet haben sollten, dieselben nicht etwa als unbrauchbar zu verwerfen sind, sondern ganz in derselben Weise verwendet werden können, wie die normal-wachsgelbfarbigen Varietäten derselben Bleiverbindung.

Noch bemerke ich schliesslich, dass obgleich eine chemische Analyse der farbigen Bleiverbindungen mir eigentlich nicht weiter erforderlich schien, da in allen Schmelzgefäßen, wie oben schon bemerkt, ein und dieselbe Mischung von Mennige und Sand sich befand, und letztere nach ein und demselben Verhältniss vorher gemischt worden waren, auch krystallinische Aussonderungen, welche auf eine chemische Verminderung in den *völlig* geschmolzenen Massen hätten hindeuten können, in denselben, selbst durch die Lupe, nicht wahrzunehmen waren, im Gegentheil, die ganze durch und durch geschmolzene Masse, amorph, klar und durchsichtig erschien, ich dennoch der Vollständigkeit halber die chemische Untersuchung der *völlig* geschmolzenen Bleiverbindungen unternommen habe, deren Resultate auch in der That die oben aufgestellte Ansicht bestätigten, denn die gelbe sowohl wie die rothe und schwarze Varietät bestand aus 0,65 Grm. Bleioxyd und 0,35 Grm. Kiesel-erde; die verschiedenen farbigen Varietäten der oben beschriebenen kieselsauren Bleiverbindung hatten demnach alle drei dieselbe chemische Zusammensetzung, daher der Grund ihrer verschiedenen Färbung auch nicht in ihrer möglichen chemischen Verschiedenheit zu suchen ist. Die Untersuchungen von natürlichem *fleischfarbigen* Feldspath und demselben nach dem Schmelzen bei hoher Temperatur, wo derselbe eine *milchweisse* amorphe Masse darstellt, ergaben nach S. D. Hayes (Pogg. Ann. Bd. 113, S. 468) dass die verschiedene Färbung des natürlichen und des geschmolzenen *ohne* Einfluss auf dessen chemische Zusammensetzung gewesen war; eine Beobachtung, welche geeignet ist hier nachträglich noch mit angeführt zu werden, da dieselbe in naher Beziehung zu den von mir oben beschriebenen Thatsachen steht.